Untersuchungen über den Streukoeffizienten der Kubelka-Munk-Theorie

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
DIETER OELKRUG
aus Urach

1963

7553

Untersuchungen über den Streukoeffizienten der Kubelka-Munk-Theorie

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
DIETER OELKRUG
aus Urach

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung : 18. Juli 1963

Dekan : Prof. Dr. G. Möllenstedt

1.Berichterstatter : Prof. Dr. G. Kortüm

2.Berichterstatter : Prof. Dr. W. Rüdorff

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Seinem Leiter, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Kortüm

möchte ich für seine Unterstützung und das stete Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, an dieser Stelle herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0059

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	5
2. Lichtstreuung an kleinen Teilchen	8
2.1. Zur Streutheorie von Mie	8
2.2. Die Kubelka-Munk-Theorie	9
3. Experimentelles	15
3.1. Meßeinrichtung	15
3.2. Meßmethodik und Herstellung der Meßproben	17
3.3. Das Reflexionsvermögen des Vergleichsstandards	23
3.4. Experimentelle Prüfung der Theorie . . .	27
4. Streumessungen an nichtabsorbierenden Pulvern	31
4.1. Korngrößen, die klein gegen die Lichtwellenlänge sind	31
4.2. Korngrößen, die mit der Lichtwellenlänge vergleichbar sind	38
4.3. Korngrößen, die groß gegen die Lichtwellenlänge sind	44
4.4. Zu den Absorptionskoeffizienten	48
5. Streumessungen an absorbierenden Pulvern . .	52
5.1. Messungen an Aerosil + Graphit	52
5.2. Der Absorptionskoeffizient in Reflexion und Durchsicht	53
6. Folgerungen für die Reflexionsspektroskopie .	60
7. Zusammenfassung	64
Literaturverzeichnis	66

1. Einleitung und Problemstellung

Das diffuse Reflexionsvermögen *) eines dichtgepackten pulverförmigen Stoffes ist durch sein Absorptions- und Streuvermögen bedingt. Nach einer zuerst von A. Schuster[1], dann von P. Kubelka und F. Munk[2,3] entwickelten Theorie können diese Größen durch folgende Gleichung miteinander verknüpft werden:

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1-R_\infty)^2}{2\,R_\infty} = \frac{K}{S} \quad .$$

(R_∞ ist das diffuse Reflexionsvermögen der Substanz bei "unendlicher" Schichtdicke, K der Absorptionskoeffizient und S der Streukoeffizient.) In einer Reihe von Arbeiten[4,5,6,7] konnte die Linearität von $F(R_\infty)$ mit K experimentell bestätigt werden, so daß für Reflexionsmessungen in der Kubelka-Munk-Funktion eine ähnliche Beziehung zur Verfügung steht wie im Lambert-Beerschen Gesetz für Durchsichtsmessungen. Deshalb sind Reflexions- und Durchsichtsspektren miteinander vergleichbar.

Wenn die Möglichkeit gegeben ist, einen Stoff sowohl in Reflexion wie in Durchsicht zu untersuchen, so werden in logarithmischer Darstellung beide Spektren bis auf eine Ordinatenverschiebung identisch, jedoch nur unter den Voraussetzungen, daß K_R proportional K_D ist und S über den ganzen in Frage kommenden Spektralbereich konstant bleibt. Die erste Forderung ist bei Stoffen erfüllt, die für Durchsichts- und Reflexionsmessungen im gleichen Zustand vorliegen, also bei reinen Stoffen, bei Stoffen, die für beide Messungen mit dem gleichen Mittel verdünnt sind (Mischkristalle[6], Filtergläser[7]) und bei Stoffen, die in Reflexion mit einem nichtabsorbierenden Medium verdünnt werden, mit dem sie nicht in

*) Dieser Ausdruck hat sich in der Literatur eingebürgert, obwohl er sprachlich falsch ist. Gemeint ist das Reflexionsvermögen eines diffus reflektierenden Stoffes.

Wechselwirkung treten. Über die zweite Forderung liegen bis jetzt noch keine genauen Anhaltspunkte vor, und es ist Aufgabe dieser Arbeit, Größe und eventuelle Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten experimentell zu bestimmen.

In neueren Arbeiten[7,8] wurde dem Vergleich von Lösungs- und Reflexionsspektren besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Dabei konnten einige typische Unterschiede zwischen den Spektren beobachtet werden, die sich teilweise auf eine Änderung des Absorptionskoeffizienten zurückführen lassen, die durch Adsorption der Probe am Verdünnungsmittel verursacht wird: Bandenverbreiterung (Anthrachinon), Verschwinden der Schwingungsstruktur, Rotverschiebung der Absorptionsbanden (Anthracen) und das Auftreten neuer Banden (Perylen, Malachitgrün-o-carbonsäurelacton). Andererseits lassen sich aber die manchmal beobachteten systematischen Verflachungen der Reflexionsspektren zum UV hin (Pyren, Anthrachinon, Coronen, alle an NaCl adsorbiert) und die Rotverschiebung der Absorptionsbanden auch zwanglos mit einer Zunahme des Streukoeffizienten in Richtung kurzer Wellenlängen erklären.

In der Ableitung der Kubelka-Munk-Funktion wird strenggenommen monochromatisches Licht vorausgesetzt, so daß über eine eventuelle Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten von dieser Theorie her keine Anhaltspunkte gegeben sind. Theorien über Lichtstreuung liegen bis jetzt nur für geometrisch definierte Teilchen vor (Kugeln, Stäbchen), die sich in großem Abstand voneinander befinden. Für Lichtstreuung an dicht gepackten Teilchen, bei denen Vielfachstreuung und Wechselwirkung der gestreuten Lichtwellen berücksichtigt werden müssen, ist bis jetzt noch keine theoretische Lösung gefunden, nach der man Größe und λ-Abhängigkeit von S vorausberechnen könnte. Als Anhaltspunkt kann jedoch auch hier die Theorie der Einfachstreuung (G.Mie[9]) herangezogen werden, wobei vor allem die Unterschiede zwischen Experiment und Theorie Aufschluß über den Einzelstreuprozeß innerhalb der Probe geben können.

Eine einfache orientierende Methode zur Bestimmung des Verlaufs von S wurde von W. Braun[7,8] angewandt. Er ging von der Endgleichung von K.u.M., $F(R_\infty) = \frac{K}{S}$ aus und entnahm die K-Werte den Durchsichtsspektren der untersuchten Stoffe. Da aber höchstens Proportionalität zwischen K_R und K_D zu erwarten ist (s. auch Seite 53 f.), und in Fällen, in denen der Stoff in adsorbiertem Zustand vorliegt, spezifische Änderungen einzelner Absorptionsbanden möglich sind, ist diese Methode nur beschränkt anwendbar. Deshalb wurden auch widersprechende Absolutwerte für S erhalten. In manchen Fällen wurde jedoch eine Zunahme des Streukoeffizienten (als Beispiel diente feinkörniges Natriumchlorid) mit abnehmender Wellenlänge gefunden.

Streumessungen an feinen Körnern sind in der Technik vor allem dann von Bedeutung, wenn man ein Pulver auf seine Verwendbarkeit als Pigment prüfen will. Die Stoffe werden dazu meist in einer Flüssigkeit (z.B. Öl) suspendiert und in noch relativ großem Teilchenabstand in Abhängigkeit von Korngröße, Korngrößenverteilung[10], Brechungsindex und eingestrahlter Lichtwellenlänge[11] untersucht. Da für die Reflexionsspektroskopie die gleichen Parameter von Interesse sind, werden in der vorliegenden Arbeit möglichst viele dieser Größen (in erster Linie die Lichtwellenlänge) variiert. Die Streukoeffizienten werden aus direkt zugänglichen Meßgrößen unter Zugrundelegung der Kubelka-Munk-Theorie berechnet. Aus der Endgleichung von K.u.M. können dann auch die Absorptionskoeffizienten errechnet werden, so daß eine Vergleichsmöglichkeit mit den aus Durchsichtsmessungen erhaltenen Absorptionskoeffizienten gegeben ist.

2. Lichtstreuung an kleinen Teilchen

Die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit Materieteilchen äußert sich in Brechung, Beugung, Reflexion und eventuell Absorption der Welle. Wird die Teilchengröße mit der Lichtwellenlänge vergleichbar (oder kleiner), so sind die Phänomene Brechung, Beugung und Reflexion nicht mehr einzeln definiert; man spricht von Streuung der Welle und versteht darunter beliebige Richtungsänderungen der eingestrahlten Lichtwelle beim Auftreffen auf das Hindernis.

Befinden sich N (gleich große) streuende Teilchen im Einheitsvolumen, so wird die Intensität eines auftreffenden Lichtstrahls unter Annahme von Einfachstreuung auf der Strecke l um den Betrag $e^{-S'l}$ geschwächt, wobei für den Streukoeffizienten S' allgemein gilt

$$S' = N \pi r^2 \cdot K(x,m). \qquad (1)$$

K(x,m) ist die Streufunktion des einzelnen Teilchens, die von $x \equiv \frac{2\pi r n_o}{\lambda}$, also vom Verhältnis des Teilchendurchmessers und der Lichtwellenlänge und von $m = \frac{n}{n_o}$, dem Verhältnis der Brechungsindices von streuendem Stoff und umgebendem Medium, abhängt. Sie gibt die totale gestreute Lichtenergie des Teilchens an, bezogen auf seinen geometrischen Querschnitt πr^2 (Kugeln).

2.1. Zur Streutheorie von Mie

Die Lösung der Funktion K(x,m) ist mit Hilfe einer von G.Mie[9] entwickelten Theorie möglich, nach der die elektromagnetischen Felder einer Lichtwelle innerhalb und außerhalb einer Partikel berechnet werden können. Daraus läßt sich die insgesamt von einem Teilchen gestreute Lichtenergie in Abhängigkeit von x und m erhalten.
Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Theorie sind

kugelförmige Teilchen, die sich in einem Abstand voneinander befinden, der groß gegenüber der Lichtwellenlänge ist. Zwischen den gestreuten Wellen der einzelnen Teilchen sollen also keine Phasenbeziehungen bestehen.

Für extreme Teilchengrößen gelten relativ einfache Näherungslösungen der Mieschen Theorie. Werden die Teilchen klein gegen die Lichtwellenlänge ($x < 0{,}5$), so wird $K(x,m)$ proportional zu x^4 und damit nach (1)

$$S' \sim \frac{x^4}{r} \sim \frac{r^3}{\lambda^4} \quad , \qquad (2)$$

da $N = \frac{3g}{4\rho\pi r^3}$ (g = Gewicht aller Teilchen pro cm^3, ρ = wahre Dichte der Teilchen, also $\frac{g}{\rho}$ = Packungsdichte). Die Miesche Theorie geht in die Rayleighsche[12)] Theorie über, nach der die gestreute Lichtenergie proportional zu λ^{-4} ist. Werden die Teilchen groß gegen λ ($x > 6$), so wird $K(x,m)$, unter Nichtberücksichtigung einiger Feinheiten im Verlauf von $K(x,m)$, von x unabhängig und damit

$$S' \sim \frac{1}{r} \quad . \qquad (3)$$

Der Streukoeffizient ist nicht mehr wellenlängenabhängig, die Streuverhältnisse können jetzt in erster Näherung durch die Fresnelschen Reflexionsformeln beschrieben werden[9a)]. Liegen die Teilchengrößen zwischen diesen beiden Bereichen, so muß die vollständige Streutheorie angewandt werden, die mit zunehmendem x einen Verlauf des Streukoeffizienten von λ^{-4} bis λ^0 und von r^3 bis r^{-1} fordert.

2.2. Die Kubelka-Munk-Theorie

Beim Übergang zu dichter gepackten Teilchen, wie sie in gepreßten Pulverschichten vorliegen, verliert vor allem Gleichung (1) ihre Gültigkeit, da wegen der jetzt zu berücksichtigenden Vielfachstreuung die gestreute Lichtenergie nicht

mehr proportional der Teilchenzahl gesetzt werden kann. Weiter ist auch die Voraussetzung nicht mehr erfüllt, daß der Teilchenabstand groß gegenüber der Lichtwellenlänge ist. Deshalb müssen Phasenbeziehungen zwischen den gestreuten Lichtwellen berücksichtigt werden, die zu einem Anwachsen oder einer Abnahme der insgesamt gestreuten Lichtenergie führen können. Da in der Wirklichkeit meist keine kugelförmigen Teilchen und keine Teilchen einheitlicher Korngröße vorliegen, werden auch dadurch die Gesetzmäßigkeiten verwischt. (Schon innerhalb der Theorie der Einfachstreuung führt die Einführung einer Korngrößenverteilung zu einer Verflachung der Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten[13].)

Diese Tatsachen bewirken, daß die oben dargestellten Ergebnisse der Mieschen Theorie nur noch als Anhaltspunkte zu betrachten sind, die eine quantitative Übereinstimmung mit den Meßergebnissen nicht mehr erwarten lassen.

Weil keine exakten Definitionen der Parameter und Konstanten mehr möglich sind, muß man sich mit einer phaenomenologischen Theorie begnügen, deren Konstanten einen modellmäßig beschreibenden Charakter haben. Die für die praktische Auswertbarkeit bis jetzt beste Theorie wurde von P. Kubelka und F. Munk[2,3] entwickelt. Sie geht von einem Modell mit nur zwei Konstanten aus und enthält die von zahlreichen anderen Autoren abgeleiteten Gleichungen als Spezialfälle.

Eine planparallele streuende und absorbierende Schicht wird diffus und monochromatisch mit der Bestrahlungsstärke I bestrahlt. Innerhalb der Schicht sei i der Strahlungsfluß in abnehmende x-Richtung (die Richtung von x wurde aus praktischen Gründen so gewählt), j der Strahlungsfluß in zunehmende x-Richtung (hervorgerufen durch Streuung). Von i wird in der Schicht dx der Teil Kidx absorbiert - K ist der Absorptionskoeffizient der Schicht - und der Anteil Sidx nach rückwärts gestreut. (Zur Unterscheidung vom Mieschen Streukoeffizienten wird S statt S' verwendet.) Auch vom

Strahlungsfluß j wird der Anteil Sjdx in die entgegengesetzte x-Richtung gestreut, so daß sich die Intensitätsänderung von i aus folgenden Anteilen zusammensetzt:

$$-di = -(K+S)idx + Sjdx \quad . \qquad (4)$$

Eine analoge Überlegung liefert die Intensitätsänderung von j:

$$dj = -(K+S)jdx + Sidx \quad . \qquad (5)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Definitionen der Streukoeffizienten von Mie und Kubelka-Munk unterscheiden. Während bei Mie jede beliebige Richtungsänderung eines Lichtstrahls beim Auftreffen auf ein Hindernis als gestreut gilt, trägt bei Kubelka-Munk nur dasjenige Licht zum Streukoeffizienten bei, das aus einem Halbraum, dessen Begrenzungsebene senkrecht zur x-Richtung liegt, in den gleichen Halbraum zurückgestreut wird.

Aus den Gleichungen (4) und (5) erhält man durch Substitution von

$$\frac{S+K}{S} = a$$

die beiden Beziehungen

$$-\frac{di}{Sdx} = -ai + j \qquad (6)$$

und

$$\frac{dj}{Sdx} = -aj + i \qquad (7)$$

und daraus mit $\frac{j}{i} = r$

die Gleichung

$$\frac{dr}{Sdx} = r^2 - 2ar + 1 \quad , \qquad (8)$$

die sich leicht integrieren läßt.

Die Integration wird zunächst von x = o bis zu einer beliebigen Stelle x durchgeführt, und zwar unter der Bedingung, daß für x = o auch j = o (und damit r = o) ist. Dies bedeutet, daß die Probe von hinten nicht beleuchtet wird, was praktisch durch einen völlig schwarzen Hintergrund erreicht wird. Für diesen Fall setzt man $r = r_o$ *).

Unter diesen Bedingungen gibt die Integration von Gleichung (8)

$$Sx = \frac{1}{b} \operatorname{ArCtg} \frac{1-ar_o}{br_o} \quad , \qquad (9)$$

mit $$b \equiv \sqrt{a^2-1} \quad , \qquad (10)$$

oder nach r_o aufgelöst

$$r_o = \frac{1}{a+b\operatorname{Ctg}bSx} \quad . \qquad (11)$$

Führt man die Integration über die ganze Schichtdicke d aus, so wird an der Stelle d $r_o = \frac{J}{I} = R_o$, also gleich dem diffusen Reflexionsvermögen der Probe (J ist der an der Oberfläche reflektierte Lichtstrom.)

Die Integration von Gleichung (8) liefert dann

$$Sd = \frac{1}{b} \operatorname{ArCtg} \frac{1-aR_o}{bR_o} \equiv F(R_o, R_\infty) \qquad (12)$$

oder

$$R_o = \frac{1}{a+b\operatorname{Ctg}bSd} \quad . \qquad (13)$$

Beim Übergang zu unendlichen Schichtdicken erhält man das diffuse Reflexionsvermögen R_∞, das durch

$$R_\infty \equiv \lim_{d\to\infty} R$$

*) Der Index o soll den schwarzen Hintergrund andeuten.

definiert ist. Für $d = \infty$ wird $\mathrm{Ctgh}Sd = 1$ und damit nach Gleichung (13)

$$R_\infty = \frac{1}{a+b} \quad . \qquad (14)$$

Die Konstanten a und b sind somit auf eine meßbare Größe zurückgeführt. Mit Gleichung (10) kann (14) nach a und b aufgelöst werden

$$a = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty\right) \quad , \qquad (15)$$

$$b = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty\right) \quad . \qquad (16)$$

Diese Gleichungen führen mit der ursprünglich eingeführten Definition von a zu der üblicherweise verwendeten Kubelka-Munk-Funktion

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \qquad F(R_\infty) \quad . \qquad (17)$$

Zur Gewinnung von Gleichungen, in denen der Streukoeffizient als Funktion der Durchlässigkeit einer Schicht ausgedrückt wird, setzt man den aus Gleichung (11) erhaltenen Ausdruck für j

$$j = j_o = r_o\, i_o = \frac{i_o}{a+b\,\mathrm{Ctgh}Sx}$$

in Gleichung (6) ein

$$-\frac{di_o}{Sdx} = -ai_o + \frac{i_o}{a+b\,\mathrm{Ctgh}Sx} \quad . \qquad (18)$$

Wird jetzt über die Schichtdicke von $x = d$ $(i_o = I)$ bis $x = o$ $(i_o = I_{(x=o)})$ integriert, so findet man für die

Durchlässigkeit ($\frac{I(x=o)}{I} \equiv T$)

$$T = \frac{b}{a\mathrm{Sinh}bSd + b\mathrm{Cosh}bSd} \qquad (19)$$

und durch Umformen auch die inverse Gleichung

$$Sd = \frac{1}{b}\,(\mathrm{ArSin}\,\frac{b}{T} - \mathrm{ArSinh}b) \equiv F(T,R_\infty). \qquad (20)$$

Mit den Gleichungen (12) und (20) sind also zwei verschiedene Wege gezeigt, auf denen sich jeweils durch Bestimmung von zwei optischen Größen und der Dicke einer Schicht die gesuchten Streukoeffizienten berechnen lassen. Mit Hilfe von Gleichung (17) lassen sich dann auch die Absorptionskoeffizienten der untersuchten Stoffe gewinnen.

Für nicht absorbierende Stoffe vereinfachen sich die Gleichungen in hohem Maße, da jetzt nur noch eine Konstante zu berücksichtigen ist. Setzt man K = o, so wird a = 1 und damit nach Gleichung (8)

$$\frac{dr}{Sdx} = (r-1)^2 \quad . \qquad (21)$$

Die Integration unter den angegebenen Bedingungen liefert

$$Sd = \frac{R_o}{1-R_o} \quad , \qquad (22)$$

und da für den Fall verschwindender Absorption $R_o+T = 1$ wird, gilt auch

$$Sd = \frac{1-T}{T} \quad . \qquad (23)$$

Zur Berechnung des Streukoeffizienten nach diesen Gleichungen ist also nur eine optische Messung und die Bestimmung der Schichtdicke d notwendig.

3. Experimentelles

3.1. Meßeinrichtung

Die Gleichungen von Kubelka und Munk für das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit einer Schicht sind für diffuse Einstrahlung des Primär-Lichtstroms abgeleitet. Auch zum Empfang der durchgelassenen bzw. reflektierten Strahlung wird Integration über einen ganzen Halbraum gefordert. Solche Meßeinrichtungen sind für Durchsicht nur unter sehr ungünstigen Energieverhältnissen (Verwendung von zwei Ulbricht-Kugeln), für Reflexion praktisch gar nicht zu konstruieren. Deshalb muß man sich mit Spektralphotometern begnügen, die die geforderten Voraussetzungen mehr oder weniger gut erfüllen. Für die Messungen standen drei Geräte mit verschiedenen optischen Geometrien zur Verfügung:

1. Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Reflexionsansatz RA 2. Einstrahlung unter 45°; senkrechte Abnahme ($_{45}R_{o}$).
2. Zeiss-Spektralphotometer mit Ulbricht-Kugel. Einstrahlung diffus; senkrechte Abnahme ($_{D}R_{o}$).
3. Beckman-Spektralphotometer DK 2 mit Ulbricht-Kugel. Einstrahlung senkrecht; diffuse Abnahme ($_{o}R_{D}$).

Für Reflexionsmessungen wird die Probe gegen einen Vergleichsstandard gemessen. Nimmt man an, daß die Reflexionsvermögen von Probe und Standard die gleiche Winkelabhängigkeit haben, so kann auf die Integration über den ganzen Halbraum verzichtet werden. Die Messungen können an jedem der drei Geräte durchgeführt werden. Durchsichtsmessungen sind dagegen Absolutmessungen. Deshalb ist es unerläßlich, das ganze diffus durchgelassene Licht zu erfassen. Hierfür ist nur das Beckman-Spektralphotometer geeignet.

Nach den Ergebnissen von A. Stenius[14] hängt das experimentell

bestimmte Reflexionsvermögen eines Stoffes von der verwendeten optischen Geometrie ab. Vor allem bei stärkerer Absorption der Probe ($R < 0{,}6$) treten Unterschiede bei der Messung an verschiedenen Geräten auf. Die besten Ergebnisse wurden mit der Geometrie ${}_{D}R_{o}$, brauchbare mit ${}_{o}R_{D}$ und schlechtere mit ${}_{45}R_{o}$ erhalten*). Da in der vorliegenden Arbeit jedoch vor allem Untersuchungen an Stoffen von relativ hohem Reflexionsvermögen durchgeführt wurden, sollten die Abweichungen in R an den verschiedenen Geräten noch innerhalb der Fehlergrenze für Reflexionsmessungen liegen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Reflexionsvermögen einiger Stoffe gegen frisch aufgerauchtes Magnesiumoxid an mehreren Geräten bestimmt. Einige dieser Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. (Die in einer Gruppe zusammengefaßten Meßwerte beziehen sich jeweils auf eine Probe. Die verschiedenen Reflexionswerte wurden durch Variation der Lichtwellenlänge erhalten.)

Tabelle 1

Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der optischen Geometrie

Substanz	${}_{45}R_{o}$	${}_{D}R_{o}$	${}_{o}R_{D}$
1. CaF_2 ; R_∞	0,970	0,978	0,980
	0,941	0,947	0,950
	0,904	0,906	0,912
2. CaF_2 ; R_o	0,885		0,880
	0,856		0,853
	0,827		0,828
3. CaF_2 ; R_o	0,897	0,899	
	0,846	0,845	
4. Farbglas; R_∞	0,860		0,862
	0,821		0,825
	0,755		0,773
	0,691		0,708
	0,632		0,648

*) Die Messungen wurden an gefärbten Papieren durchgeführt. Es ist möglich, daß die Diskrepanz der Ergebnisse teilweise auf die (makroskopische) Struktur der Papiere zurückzuführen ist.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist befriedigend. Nur bei den niedrigsten aufgeführten Reflexionswerten scheinen systematische Abweichungen eine Rolle zu spielen. Durch die Übereinstimmung der Ergebnisse wird die Annahme ziemlich wahrscheinlich gemacht, daß mit den verwendeten Geräten die richtigen Reflexionsvermögen gemessen werden.

3.2. Meßmethodik und Herstellung der Meßproben

Nach den in Abschnitt 2.2. abgeleiteten Gleichungen führen zwei experimentelle Wege zu den gesuchten Streukoeffizienten. Erstens die Bestimmung des Reflexionsvermögens R_o einer dünnen Schicht vor einem schwarzen Hintergrund und die Bestimmung von R_∞ (Berechnung nach Gleichung 2.(12)); zweitens die Messung der Durchlässigkeit T einer dünnen Schicht und Messung von R_∞ (Berechnung nach Gleichung 2. (20)). Eine dritte Methode, nach der R_o und T der gleichen Probe zu bestimmen sind, ist nur auf Spezialfälle (z.B. Papiere) anwendbar, da für Pulverschichten aus experimentellen Gründen meist eine feste Unterlage benötigt wird. Es läßt sich aber keine Unterlage finden, die sowohl die Bedingung $R = o$, wie auch $T = 1$ erfüllt.

Die Wahl der Schichtdicke zur Bestimmung von R_o und T hängt von den Streu- und Absorptionsverhältnissen in der Substanz ab. Bei der ersten Methode ist vor allem die Differenz zwischen R_∞ und R_o für die Meßgenauigkeit maßgebend. Sie sollte nach Möglichkeit nicht kleiner als 0,05 werden. Bei der zweiten Methode sollte die Durchlässigkeit der Schicht etwa zwischen 0,5 und 0,05 liegen. Werden die Durchlässigkeiten größer, so steigt der Meßfehler, der durch gerichtete Einstrahlung verursacht wird, da die Intensitätskomponente in Einstrahlungsrichtung einen zu großen Betrag behält. Für praktisch nicht absorbierende Stoffe werden günstige Meßverhältnisse bei Schichtdicken zwischen 0,1 und 0,3 mm erreicht. Theoretisch ist dann die Meßgenauigkeit beider Methoden gleich groß (s. Gleichungen 2.(22) und 2.(23)).

Mit zunehmender Absorption wird die Eindringtiefe des Lichts in die Probe sehr rasch kleiner. Die Durchlässigkeit sinkt und die Differenz zwischen R_∞ und R_o wird sehr gering. Dabei verliert die Reflexionsmethode schneller ihre Brauchbarkeit als die Durchsichtsmethode. Dies sei an einem Beispiel erläutert:

Mit angenommenen Werten für S = 500 cm^{-1}, d = 0,01 cm und R_∞ = 0,600, errechnet sich nach Gleichung 2.(12) ein Wert für R_o = 0,598, d.h. die Differenz zwischen R_∞ und R_o liegt unterhalb der Meßgenauigkeit des Spektralphotometers. Bei Durchsichtsmessungen erhält man unter den gleichen Bedingungen nach Gleichung 2.(20) einen Wert für T = 0,08, eine Größe, die noch relativ genau gemessen werden kann.

Prinzipiell ließen sich durch Herstellung genügend dünner Schichten zwar auch Streukoeffizienten stärker absorbierender Stoffe bestimmen, doch stehen einmal experimentelle Schwierigkeiten entgegen (Unebenheiten der Schicht bedingen einen großen Fehler), zum andern wird durch die Korngröße der Pulver der Schichtdicke eine Grenze gesetzt, da in der Theorie eine Korngröße vorausgesetzt wird, die klein gegen die Schichtdicke ist. Deshalb muß man sich damit begnügen, Streukoeffizienten schwach absorbierender Substanzen zu bestimmen. Da in der Reflexionsspektroskopie jedoch vor allem die Streukoeffizienten der als Verdünnungsmittel und Vergleichsstandards verwendeten Substanzen von Interesse sind, Substanzen, die im Idealfall nicht absorbieren, so fällt diese Einschränkung wenig ins Gewicht.

Zur Bestimmung von R_o wurden die Pulver in einen Probenteller mit einer Vertiefung von 0,1 bis 0,3 mm mit Hilfe von Glanzpapier und einem runden Glasstab möglichst eben eingewalzt. Die Schichtdicke wurde unter dem Leitz-Mikroskop Ortholux II mit Mikrometereinteilung durch Scharfstellung auf die Probenoberfläche und den Probentellerrand bestimmt. Die Tiefe des leeren Probentellers wurde gesondert ermittelt. Ablese-

genauigkeit war 1 μ, die Proben konnten im Durchschnitt jedoch nur auf etwa 5 μ eben hergestellt werden (in Fällen, in denen Körner bis zu 10 μ Durchmesser gemessen wurden, ist die Oberflächenebene sowieso nicht genauer definiert). Durch statistisches Mitteln der gemessenen Schichtdicke konnte der Fehler allerdings für die Rechnung verkleinert werden.

Auf den Boden des Probentellers wurde ein matter schwarzer Lack aufgespritzt, da schwarzer Samt wegen der geforderten mechanischen Genauigkeit als schwarzer Untergrund nicht in Frage kam und Ruß sich u.U. mit der Probe vermischt hätte. Der Lack reflektierte allerdings noch etwa 2 % des auffallenden Lichts. Nach P. Kubelka[15] kann ein dadurch eventuell auftretender Fehler rechnerisch eliminiert werden. Für das Reflexionsvermögen zweier übereinanderliegender Schichten erhält man nach der dort ausgeführten Modellrechnung

$$R_{1,2} = R_1 + \frac{T_1^2 R_2}{1 - R_1 R_2} \quad . \qquad (1)$$

Ein Beispiel mit $R_1 = 0{,}850$, $T_1 = 0{,}150$ (nicht absorbierender Stoff) und $R_2 = 0{,}02$ (Reflexionsvermögen des schwarzen Untergrunds), gibt $R_{1,2} = 0{,}8505$, d.h. $R_{1,2} \approx R_1$. Das Reflexionsvermögen des schwarzen Untergrunds kann praktisch vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung von T diente eine runde Quarzküvette von 0,123 ± 0,001 mm Schichtdicke (Quarzplatte mit aufgeschweißtem Quarzring), die bei Bedarf noch mit einer zweiten Quarzplatte abgedeckt werden konnte. Die Proben wurden wie für die Reflexionsmessungen durch Einwalzen mit Papier und Glasstab hergestellt. Gelang dies nicht, so wurde das Pulver mit Hilfe einer zweiten Quarzplatte eingedrückt, die bei der Messung auf der Probe belassen wurde.

Durch das Experiment wird so im ersten Fall die Durchlässigkeit der Kombination Probe/Quarzplatte gewonnen, im zweiten Fall die Durchlässigkeit der Kombination Quarzplatte/Probe/

Quarzplatte. Diese Werte unterscheiden sich durch die Oberflächenreflexion des Quarzglases von den Durchlässigkeiten der nichtabgedeckten Proben, so daß der Einfluß der Deckgläser eliminiert werden muß.

Erster Fall: Nach der Modellrechnung von P. Kubelka[15] gilt für die Durchlässigkeit zweier übereinanderliegender Schichten

$$T_{1,2} = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} \quad . \qquad (2)$$

Auf den vorliegenden Fall übertragen, bedeuten T_2 und R_2 die Durchlässigkeit bzw. das Reflexionsvermögen der Quarzdeckplatte. Da die Quarzplatte diffus beleuchtet wird, müssen zur Ermittlung dieser Größen die Fresnelschen Formeln für Reflexion an einer glatten Oberfläche über alle Winkel integriert werden, nachdem sie mit der zum betreffenden Winkel gehörenden Strahlungsintensität multipliziert worden sind. Für Lambertsche Strahlungsverteilung gibt die graphisch ausgeführte Integration das Reflexionsvermögen einer Oberfläche zu R = 0,090 (für n = 1,5), für beide Oberflächen einer Quarzplatte also R_2 = 0,180 und unter Vernachlässigung der Absorption des Quarzes T_2 = 0,820. Dieser Wert stimmt gut mit dem bei J.W.T. Walsh[16] angegebenen Reflexionsvermögen von 0,092 überein.

Aus Gleichung (2) läßt sich direkt der gesuchte Streukoeffizient berechnen, wenn für T_1 und R_1 die Ausdrücke 2.(13) und 2.(19) der Kubelka-Munk-Theorie eingesetzt werden. Nach einiger Umformung erhält man

$$Sd = \frac{1}{b} \left(\mathrm{ArSin} \frac{T_2 \cdot b}{T_{1,2} \sqrt{(a-R_2)^2 - b^2}} - \mathrm{ArSin} \frac{b}{\sqrt{(a-R_2)^2 - b^2}} \right). \qquad (3)$$

Ohne Quarzdeckplatte geht die Gleichung in 2.(20) über, da dann nämlich $T_2 = 1$, $R_2 = o$ und definitionsgemäß $\sqrt{a^2 - b^2} = 1$ ist.

Zweiter Fall: Allgemein gilt für die Durchlässigkeit dreier übereinanderliegender Schichten nach P. Kubelka

$$T_{1,2,3} = \frac{T_1 T_2 T_3}{1 - R_1 R_2 - R_2 R_3 + R_1 R_2^2 R_3 - R_1 T_2^2 R_3} \quad . \quad (4)$$

T_2 ist in diesem Fall die gesuchte Durchlässigkeit der Probe. Die Gleichung vereinfacht sich, da die Schichten 1 und 3 identisch sind (gleiche Quarzplatten) und somit $R_1 = R_3$ wird. Jedoch ist $T_1 \neq T_3$, da für Durchsichtsmessungen gerichtet eingestrahlt wird, und deshalb einmal die Durchlässigkeiten der Quarzplatte für gerichtete und einmal für diffuse Beleuchtung einzusetzen sind. Diese Schwierigkeit wird dadurch umgangen, daß bei der Messung auch in den Vergleichsstrahlengang eine Quarzplatte gebracht wird und damit die Durchlässigkeit $T_1 = 1$ wird. Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich Gleichung (4) in

$$T_{1,2,3} = \frac{T_2 T_3}{1 - 2R_1 R_2 + R_1^2 R_2^2 - R_1^2 T_2^2} \quad . \quad (5)$$

Für den Fall verschwindender Absorption der Probe ($R_2 + T_2 = 1$) läßt sich daraus die gesuchte Durchlässigkeit T_2 berechnen:

$$T_2 = \frac{T_{1,2,3} T_3^2}{T_3 - 2T_{1,2,3} R_1 + 2T_{1,2,3} R_1^2} \quad . \quad (6)$$

Absorbiert die Probe, so ist T_2 nicht mehr aus Gleichung (5) zu ermitteln, da $R_2 + T_2 < 1$ ist. Nach Möglichkeit werden deshalb Durchsichtsmessungen an absorbierenden Stoffen nur mit einer Quarzplatte durchgeführt. Lassen sich jedoch zwei Deckplatten nicht vermeiden, so kann unter Vernachlässigung der quadratischen Glieder in (5) näherungsweise geschrieben werden

$$T_{1,2,3} \approx \frac{T_2 T_3}{1 - 2R_1 R_2} \quad . \quad (7)$$

Dieses Verfahren wurde an einem Beispiel notwendig (s.Seite 52). Für den Spezialfall $R_2 = T_2$ wird der durch die Näherung verursachte Fehler null. Zur Abschätzung des Fehlers in den sonstigen Fällen wurde der Fehler in T_2 für die im Beispiel vorkommenden Extremwerte von einmal $T_{1,2,3} = 0{,}5$, $R_2 \approx 0{,}25$ (geschätzt aus R_∞) und einmal $T_{1,2,3} = 0{,}08$, $R_2 \approx 0{,}5$ berechnet. Er betrug in der vereinfachten Gleichung -0,6% bzw. +1 % und wurde für die Auswertung nicht berücksichtigt. Aus Gleichung (7) läßt sich nun in Analogie zu Gleichung (2) mit den Ausdrücken 2.(13) und 2.(19) für T_2 und R_2 der gesuchte Streukoeffizient berechnen

$$Sd = \frac{1}{b}\left(\mathrm{ArSin} \frac{T_3 \cdot b}{T_{1,2,3}\sqrt{(a-2R_1)^2-b^2}} - \mathrm{ArSin} \frac{b}{\sqrt{(a-2R_1)^2-b^2}} \right) \quad (8)$$

oder, da bei entsprechenden Meßdaten die Wurzel imaginär werden kann,

$$Sd = \frac{1}{b}\left(\mathrm{ArCos} \frac{T_3 \cdot b}{T_{1,2,3}\sqrt{b^2-(a-2R_1)^2}} - \mathrm{ArCos} \frac{b}{\sqrt{b^2-(a-2R_1)^2}} \right). \quad (9$$

Die rechnerische Eliminierung des Einflusses der Deckplatten ist in allen beschriebenen Fällen nur als Hilfsmittel zu betrachten. Das verwendete Modell gilt an sich für diffus reflektierende Schichten und ist nicht ohne weiteres auf spiegelnde Oberflächen zu übertragen, weil diese ein vom Einfallswinkel abhängiges Reflexionsvermögen besitzen. In den meisten Arbeiten über Streumessungen wird der Einfluß von Küvetten überhaupt nicht berücksichtigt. Tritt Vielfachstreuung auf, so kann jedoch durch Deckgläser die Durchlässigkeit einer Schicht bis zu 15 % verändert werden.

Zur Ermittlung des für die Berechnung von S benötigten Reflexionsvermögens bei "unendlicher" Schichtdicke, R_∞, wurde die Probe ähnlich wie zur Bestimmung von R_o in einen Probenteller von 2-3 mm Tiefe eingewalzt. Diese Schichtdicke

genügte in den meisten Fällen der Forderung "unendlicher" Schichtdicke. Manchmal waren jedoch Schichtdicken bis zu 1 cm notwendig (Aerosile).

3.3. Das Reflexionsvermögen des Vergleichsstandards

Die in der Ableitung der K.u.M.-Theorie auftretenden Größen des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit eines Pulvers sind absolute Größen. Im Experiment kann jedoch nur die Durchlässigkeit einer Schicht absolut bestimmt werden, während das diffuse Reflexionsvermögen mit den üblichen Spektralphotometern gegen einen Vergleichsstandard, also als relative Größe R' gemessen wird

$$R' = \frac{R_{Probe}}{R_{Standard}} \quad . \qquad (10)$$

Wenn der Standard das gesamte eingestrahlte Licht reflektiert, so ist das relative Reflexionsvermögen der Probe mit ihrem absoluten identisch. Es wurde bis jetzt jedoch noch kein Standard gefunden, der diese Eigenschaft über den ganzen zugänglichen Wellenlängenbereich besitzt. Zur Ermittlung der absoluten Größe R_{Probe} muß deshalb das Reflexionsvermögen des Vergleichsstandards bekannt sein.

In der Praxis hat sich aufgerauchtes Magnesiumoxid als Weißstandard bewährt, und zwar einmal wegen seines hohen Reflexionsvermögens (vor allem im Sichtbaren ist bis jetzt kein Stoff mit besserem Reflexionsvermögen bekannt), zum andern wegen der guten Reproduzierbarkeit des Reflexionsvermögens, die auf die definierten Bedingungen bei der Probenherstellung zurückzuführen ist.

Das absolute Reflexionsvermögen von Magnesiumoxid ist in einer Reihe von Arbeiten[17-20] nach verschiedenen Methoden in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt worden. Die

bei den einzelnen Autoren angegebenen Werte streuen zwar beträchtlich, in allen Fällen wurde jedoch eine Abnahme des Reflexionsvermögens zu kurzen Wellenlängen festgestellt (leider liegt nur eine Messung bis 250 mμ vor). Die Absorption im UV wird auf das bei der Verbrennung von Magnesium mitentstehende Magnesiumnitrid zurückgeführt. Da dieses sehr leicht zersetzlich ist, ist die geringe zeitliche Konstanz der R-Werte im UV wenigstens teilweise zu erklären.

Zur Herstellung des Standards wurde in einem Probenteller auf eine Schicht von 2 mm eingepreßtem Magnesiumoxid p.a. (Merck) noch 1 mm Magnesiumoxid durch Verbrennen von Magnesiumband (Merck) aufgeraucht. Wegen der geringen zeitlichen Konstanz des Reflexionsvermögens wurde häufig ein neuer Standard hergestellt. Dieser wurde jedesmal gegen einen Milchglasstandard (Fa. Zeiss) gemessen und einigemale (für Reihenmessungen im UV) auch gegen einen Quarzstandard, der durch Einschmelzen von Quarzpulver in eine matte Quarzküvette hergestellt worden ist (Heraeus). In Tabelle 2 sind einige R-Werte des (als zeitlich konstant angesehenen) Milchglasstandards wiedergegeben, die gegen fünf frisch hergestellte Magnesiumoxidproben gemessen worden sind.

Tabelle 2

$\tilde{\nu}$	Probe I	II	III	IV	V
15 000 cm^{-1} :	0,768	0,766	0,765	0,766	0,763
19 000 cm^{-1} :	0,784	0,780	0,782	0,781	0,776
23 000 cm^{-1} :	0,763	0,759	0,758	0,760	0,756

Die Streuungen liegen zwar außerhalb der Anzeigegenauigkeit des Meßgeräts, doch kann das Reflexionsvermögen vom Gesichtspunkt der Probenherstellung her als gut reproduzierbar

angesehen werden.

Es war nicht sicher, ob das absolute Reflexionsvermögen der hergestellten Magnesiumoxidproben mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmte. Deshalb wurde nach einer einfachen Methode gesucht, nach der man das absolute Reflexionsvermögen einigermaßen genau bestimmen konnte.

Im Rahmen der Kubelka-Munk-Theorie (s. Gleichungen 2.(12) und 2.(20)) gilt die Beziehung

$$F(R_o, R_\infty) = F(T, R_\infty) \quad . \qquad (11)$$

Daraus erhält man nach einiger Umformung, die bei P.Kubelka[3] näher ausgeführt ist, die relativ einfache Gleichung

$$\frac{1+R_\infty^2}{R_\infty} = \frac{1+R_o^2-T^2}{R_o} \quad . \qquad (12)$$

R_o und T sind dabei auf dieselbe Schicht bezogen. Alle Größen in der Gleichung bedeuten Absolutgrößen, experimentell bestimmbar sind jedoch $R_o' = {}^{R_o}/_{R_{Standard}}$, $R_\infty' = {}^{R_\infty}/_{R_{Standard}}$ und T. Ersetzt man R_o und R_∞ in Gleichung (12) durch diese Ausdrücke, so ergibt sich nach $R_{Standard}$ aufgelöst

$$R_{Standard} = \left[\frac{1-T^2-\frac{R_o'}{R_\infty'}}{R_o' R_\infty' - R_o'^2}\right]^{1/2} \quad . \qquad (13)$$

Da auf der rechten Seite nur noch experimentell bestimmbare Ausdrücke stehen, läßt sich mit Hilfe dieser Gleichung $R_{Standard}$ berechnen. Es ist jedoch von vornherein klar, daß

der Fehler in $R_{Standard}$ bedeutend größer wird als bei einer Reflexionsmessung, da zur Berechnung drei experimentelle Größen notwendig sind, die in Form von Differenzen in die Gleichung eingehen.

Zur experimentellen Durchführung wurde nach einer möglichst dünnen streuenden Schicht mit geringer Absorption gesucht (große Differenz zwischen R_0' und R_∞'). Als am besten geeignet erwies sich Chromatographiepapier. Allerdings konnten auch hiermit die Messungen nur bis 400 mμ durchgeführt werden, da bei kürzeren Wellenlängen das Papier schon merklich zu absorbieren begann. Zuerst wurden die Durchlässigkeiten von etwa 15 Papieren bestimmt. Diese differierten nicht mehr als um 2 %. Zur Bestimmung von R'_∞ wurden Papiere mit der besten Übereinstimmung in den Durchlässigkeiten übereinandergelegt und dann mit weiteren Papieren unterschichtet. R'_0 und T wurde jeweils an identischen Papieren gemessen. Alle Reflexionsmessungen wurden mit aufgerauchtem Magnesiumoxid als Vergleichsstandard durchgeführt, dessen absolutes Reflexionsvermögen damit bestimmt werden sollte.

Die in Tabelle 3 angegebenen Meßergebnisse sind Mittelwerte aus Bestimmungen an vier verschiedenen Magnesiumoxidproben. Der Fehler der Einzelmessung ist etwa ± 0,006. Qualitativ wird derselbe Wellenlängenverlauf wie bei anderen Autoren gefunden. Die Reflexionswerte liegen etwa so hoch wie bei Middleton und Sanders (A)[18], die die voraussetzungsloseste Methode zur Bestimmung des Reflexionsvermögens angewandt haben, jedoch liegen sie niedriger als bei Benford, Lloyd und Schwarz (B)[17], Tellex und Waldron (C)[19] und Shibata (D)[20]. Zum Vergleich sind die Ergebnisse dieser Autoren mit aufgeführt.

Tabelle 3

Reflexionsvermögen von Magnesiumoxid

λ [mμ]	R_{MgO}	A	B	C	D
700	0,980	0,970		0,992	1,002
650	0,981	0,971	0,996	0,991	1,002
600	0,977	0,973	0,994	0,990	0,995
550	0,977	0,975	0,990	0,988	0,985
500	0,975	0,973	0,986	0,986	0,984
450	0,966	0,969	0,980	0,982	0,977
400	0,946	0,957			0,959
350		0,947			0,920
300		0,935			

Die Differenzen in den angegebenen Meßwerten rühren einmal von der angewandten Meßmethodik her, zum andern aber auch sicher von der Art der Herstellung des Magnesiumoxids. Es ist bekannt, daß das Reflexionsvermögen des Magnesiumoxids von der Art des Aufrauchens abhängt, daneben auch von der Reinheit des verwendeten Magnesiums. Außerdem zeigt das Reflexionsvermögen eine zeitliche Veränderlichkeit, deren Herkunft noch nicht völlig geklärt ist. Die angegebenen Reflexionswerte beziehen sich jeweils auf frisch zubereitetes Magnesiumoxid.

Wegen der Zeitabhängigkeit des Reflexionsvermögens von MgO wurde bei der Durchführung von Reflexionsmessungen meist so verfahren, daß ein zeitlich konstanter Standard (Quarz, $BaSO_4$) gegen frisch hergestelltes Magnesiumoxid geeicht wurde. Für R_{MgO} wurden die Mittelwerte der zitierten Meßdaten eingesetzt.

3.4. Experimentelle Prüfung der Theorie

Die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Theorie wurde meist unter

der Bedingung "unendlicher" Schichtdicke nachgewiesen. Um auch die Anwendbarkeit der Gleichungen 2.(12) und 2.(20) zu prüfen, wurden Reflexions- und Durchsichtsmessungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke durchgeführt. Dabei konnte vor allem entschieden werden, ob gerichtete Einstrahlung einen entscheidenden Einfluß auf die Durchlässigkeit bzw. das Reflexionsvermögen der Proben ausübte. Als Modellbeispiel diente Filterpapier, und zwar wurden Papiere möglichst konstanter Schichtdicke ausgesucht (150 $\pm$ 2μ, mikroskopisch und mit dem Mikrometer gemessen), so daß die sonst durch die Probenherstellung bedingten Fehler nicht ins Gewicht fielen. Als Untergrund für die Reflexionsmessungen wurde schwarzer Samt verwendet, dessen Reflexionsvermögen von etwa 0,005 vernachlässigt werden konnte. Zur Messung von R_o und T wurden 1 - 5 Papiere übereinandergelegt, zur Bestimmung von R_∞ 15 Papiere (an sich konnte schon bei 10 Papieren am Meßgerät keine Änderung des Reflexionsvermögens mehr festgestellt werden). In Tabelle 4 sind die Meßergebnisse von R_o und T bei 19 000 cm^{-1} und die mit dem gleichzeitig bestimmten R_∞ = 0,868 berechneten Kubelka-Munk-Funktionen $F(R_o,R_\infty)$ und $F(T,R_\infty)$ wiedergegeben. Die Experimente wurden am Zeiss RA_2 und am Beckman durchgeführt, also jedesmal unter gerichteter Einstrahlung.

Tabelle 4

Zahl der Papiere	R_o	T	$F(R_o,R_\infty)$	$F(T,R_\infty)$
1	0,709	0,280	2,61	2,44
2	0,809	0,143	5,20	5,18
3	0,843	0,090	7,85	7,72
4	0,855	0,058	10,0	10,6
5	0,862	0,039	12,6	13,1

Die befriedigende Übereinstimmung der Meßergebnisse zeigt die prinzipielle Anwendbarkeit der beiden Formeln. Es ist zu

berücksichtigen, daß bei der fünften Messung eine Abweichung von 5 % in $F(R_o,R_\infty)$ auftritt, wenn R_o in der dritten Dezimale um eine Einheit geändert wird. Messungen, bei denen R_o und R so wenig differierten, wurden deshalb normalerweise nicht zur Berechnung von S herangezogen.

Tragt man $F(R_o,R_\infty) = F(T,R_\infty)$ gegen d (oder in diesem Fall gegen die Zahl der Papiere) auf, so ist nach der Theorie eine Gerade durch den Koordinatenursprung zu erwarten. Aus ihrer Steigung erhält man direkt den Streukoeffizienten. In Abb. 1 sind die Meßergebnisse an Filterpapier wiedergegeben. Die geforderte Linearität wird durch das Experiment im Rahmen der Meßgenauigkeit bestätigt. Ein Einfluß gerichteter Einstrahlung konnte nicht festgestellt werden, er hätte sich in einer Abweichung von der Geraden bemerkbar machen müssen.

Die Linearitat von $F(R_o,R_\infty)$ mit d konnte auch an Calciumfluoridpulvern verschiedener Schichtdicke gefunden werden. Da sich $F(R_o,R_\infty)$ und damit auch S als stark wellenlängenabhängig erwies, sind in Abb. 2 die Meßergebnisse für verschiedene Wellenzahlen wiedergegeben.

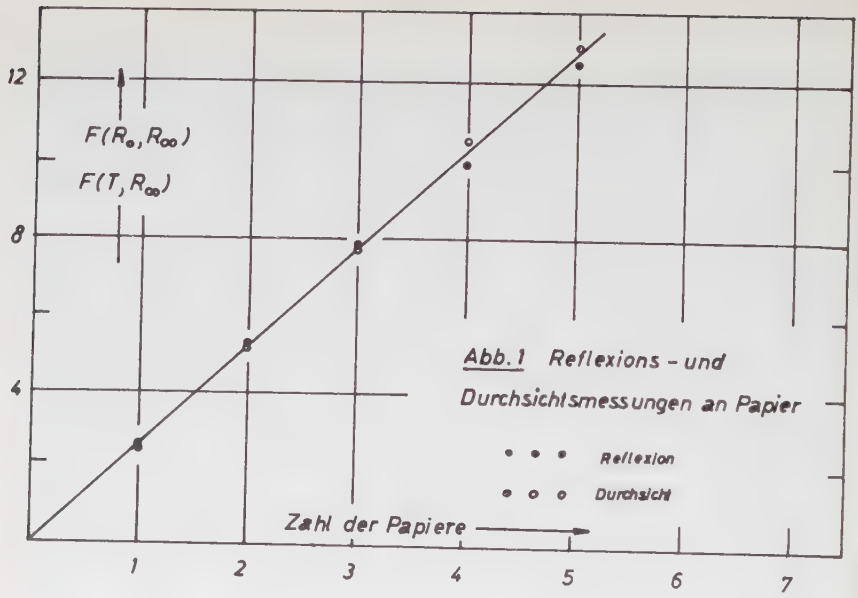


Abb. 1 Reflexions- und Durchsichtsmessungen an Papier

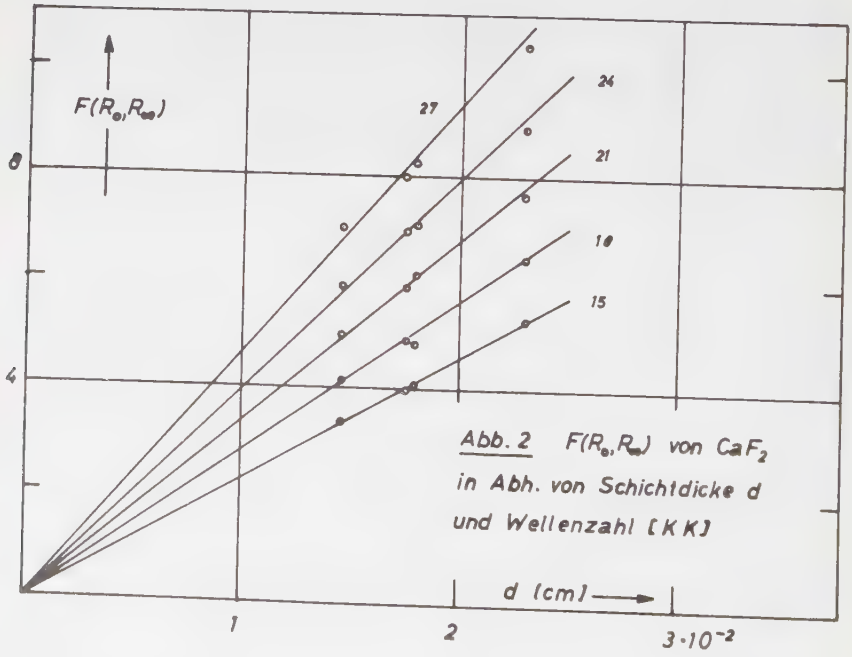


Abb. 2 $F(R_\infty, R_\infty)$ von CaF_2 in Abh. von Schichtdicke d und Wellenzahl [KK]

4. Streumessungen an nichtabsorbierenden Pulvern

Zur Aufnahme von Reflexionsspektren werden die zu untersuchenden Substanzen meist mit nichtabsorbierenden Stoffen, sogenannten Weißstandards verdünnt. Dadurch werden die Absorptionsverhältnisse qualitativ nicht geändert (abgesehen von Fällen, in denen Wechselwirkung mit dem Standard eintritt), die Streuverhältnisse werden jedoch fast ausschließlich durch das im großen Überschuß vorliegende nicht absorbierende Verdünnungsmittel bestimmt. Deshalb ist es von Bedeutung, Größe und Verlauf des Streukoeffizienten dieser Pulver zu bestimmen.

Bis jetzt ist noch kein Stoff bekannt, der über den ganzen Spektralbereich ein hundertprozentiges Reflexionsvermögen zeigt (s. auch Abschnitt 3.3.), obwohl dies an sich vom theoretischen Standpunkt durchaus möglich wäre. Die Absorption dieser Pulver rührt höchstwahrscheinlich von Verunreinigungen (vor allem an der Pulveroberfläche) her, die sich nicht immer entfernen lassen, ohne dabei das Pulver selbst zu verändern. Unter nichtabsorbierenden Pulvern sind also in diesem Abschnitt Stoffe zu verstehen, die vom atomtheoretischen Standpunkt aus farblos bzw. weiß sind, deren Reflexionsvermögen aber doch infolge von Verunreinigungen von eins verschieden ist.

Da das Streuvermögen stark durch die Korngröße der Pulver beeinflußt wird, sind die Meßergebnisse nach diesem Gesichtspunkt geordnet.

4.1. Korngrößen, die klein gegen die Lichtwellenlänge sind

Solche Teilchen gehorchen dem Rayleighschen Gesetz[12], wenn sie sich in großem Abstand voneinander befinden. Dann ist für die insgesamt im Einheitsvolumen gestreute Lichtenergie kugelförmiger Teilchen zu setzen:

$$S' = N \cdot \pi r^2 \cdot \frac{8}{3} x^4 \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \quad . \qquad (1)$$

Die Anwendbarkeit der Gleichung ist auf Fälle beschränkt, in denen $x < 0{,}5$ ist.

Da die Herstellung solch kleiner Teilchen nicht durch Zermahlen in einer Kugelmühle gelang, standen nur wenige Beispiele zur Untersuchung zur Verfügung. Als am besten geeignet hat sich Aerosil (Degussa) erwiesen, das bis jetzt in einer Arbeit als Adsorbens für Reflexionsmessungen verwendet worden ist[21]. Durch Variation der Herstellungsbedingungen können Pulver verschiedener Korngröße von jeweils engem Teilchengrößenspektrum erhalten werden. Vergleich von elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit der BET-Oberfläche machen kugelförmige Teilchen ohne innere Oberfläche wahrscheinlich.

Für Reflexions- und Durchsichtsmessungen standen fünf Pulver verschiedener spezifischer Oberfläche zur Verfügung.

Tabelle 5

Oberflächen und Korngrößen von Aerosilen

O [m^2/g]	2r [μ]	x (bei 250 m)
38	0,066	0,83
106	0,024	0,30
196	0,013	0,16
294	0,008	0,10
376	0,007	0,09

Unter Annahme von Porenfreiheit und Kugelgestalt lassen sich aus den bekannten Oberflächen mit der wahren Dichte von Aerosil ($\rho = 2{,}36$) die Korndurchmesser errechnen. Diese Werte sind jedoch nur als Anhaltspunkte zu betrachten, da

sie einmal unter der Annahme einheitlicher Korngröße, was sicher nicht der Wirklichkeit entspricht, berechnet worden sind, zum andern völlige Porenfreiheit der Teilchen voraussetzen. Experimentell wurde von Wagner und Brünner[22] an Aerosil mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m^2/g ein mittlerer Korndurchmesser von etwa 0,02 μ gefunden, der zwar einigermaßen mit dem berechneten Durchmesser von 0,013 μ übereinstimmt, jedoch die Annahme nicht ausschließt, daß eine zerklüftete Teilchenoberfläche oder Anteile von innerer Oberfläche zu berücksichtigen sind.

Unter Zugrundelegung der berechneten Korngrößen sind die x-Werte für die kürzeste im Experiment vorkommende Wellenlänge (250 mμ) in Tabelle 5 mit aufgeführt. Die Bedingung $x < 0,5$ wird nur vom größten Aerosil nicht erfüllt. Bei längeren Wellen fällt aber auch dieses Pulver in den Rayleighschen Bereich.

Zur Bestimmung des Streukoeffizienten wurden die Aerosile zuerst 1 Stunde bei 600°C getrocknet und dann die Durchlässigkeiten dünner Schichten zwischen zwei Quarzplatten gemessen. Da das Streuvermögen vor allem der feinen Aerosile sehr gering ist, waren zur Bestimmung von R_∞ Schichtdicken von 1 cm notwendig. Trotzdem konnte die Bedingung unendlicher Schichtdicke bei den Aerosilen 294 und 376 im langwelligen Bereich nicht erfüllt werden. Eine Vergrößerung der Schichtdicke hätte in diesem Falle nicht zum Ziele geführt, weil das innerhalb der Probe nach der Seite gestreute Licht nicht mehr quantitativ auf die Probenöffnung (2 cm Durchmesser) gefallen wäre. Ein Umbau der Apparatur wurde jedoch nicht notwendig, da R_∞ bei kürzeren Wellenlängen sehr schnell auf 95 - 98 % anstieg und kein Grund vorlag, der bei längeren Wellen ein geringeres Reflexionsvermögen erwarten ließ. (Die experimentellen Erfahrungen weisen eher auf ein Absinken des Reflexionsvermögens nach kurzen Wellenlängen hin.)

Aus den gemessenen Durchlässigkeiten wurden die Streukoeffizienten nach der Näherungsformel 2.(23) berechnet, sofern $R_\infty > 0{,}95$ war. Der dadurch verursachte Maximalfehler war kleiner als 1 %. Erst wenn R_∞ unter 0,95 absank, wurde die vollständige Gleichung 2.(20) verwendet. In Abb. 3 sind die Meßergebnisse in logarithmischer Skala wiedergegeben, weil in dieser Darstellung aus der Steigung der eventuell entstehenden Geraden direkt die Potenz der $\tilde{\nu}$-Abhängigkeit von S abgelesen werden kann ($S = \text{const.}\tilde{\nu}^{\alpha}$; $\log S = \alpha \log \tilde{\nu} + \log \text{const.}$). Das Experiment ergab folgende Wellenlängenabhängigkeiten:

Aerosil	38	106	196	294	376
α	2,6	3,0	3,2	3,5	3,6

Die $\tilde{\nu}$-Abhängigkeit nimmt von größeren zu kleineren Körnern eindeutig zu. Das von der Theorie der Einfachstreuung geforderte $\tilde{\nu}^4$ wird nicht erreicht.

An Aerosil 38 konnten die Streukoeffizienten nur bis 30 000 cm^{-1} berechnet werden, da bei kürzeren Wellenlängen die Durchlässigkeit der dünnen Schicht sehr klein wurde, so daß die S-Werte mit einem zu großen Fehler behaftet waren. Umgekehrt wurden die Streukoeffizienten der Aerosile 294 und 376 erst ab 18 000 cm^{-1} berechnet, da bei längeren Wellen die Durchlässigkeiten zu groß wurden, was wiederum einen großen Fehler bewirkte (auch der durch gerichtete Einstrahlung verursachte Fehler dürfte dann nicht mehr zu vernachlässigen sein).

Vom Streukoeffizienten ist in Analogie zur Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten eine Abhängigkeit von der Teilchenkonzentration zu erwarten. Bei Vergleichsmessungen wurden deshalb zunächst alle Experimente bei konstanter Packungsdichte P durchgeführt. Die angegebenen Streukoeffizienten der Aerosile gelten für P = 0,107. Beim Aerosil 38

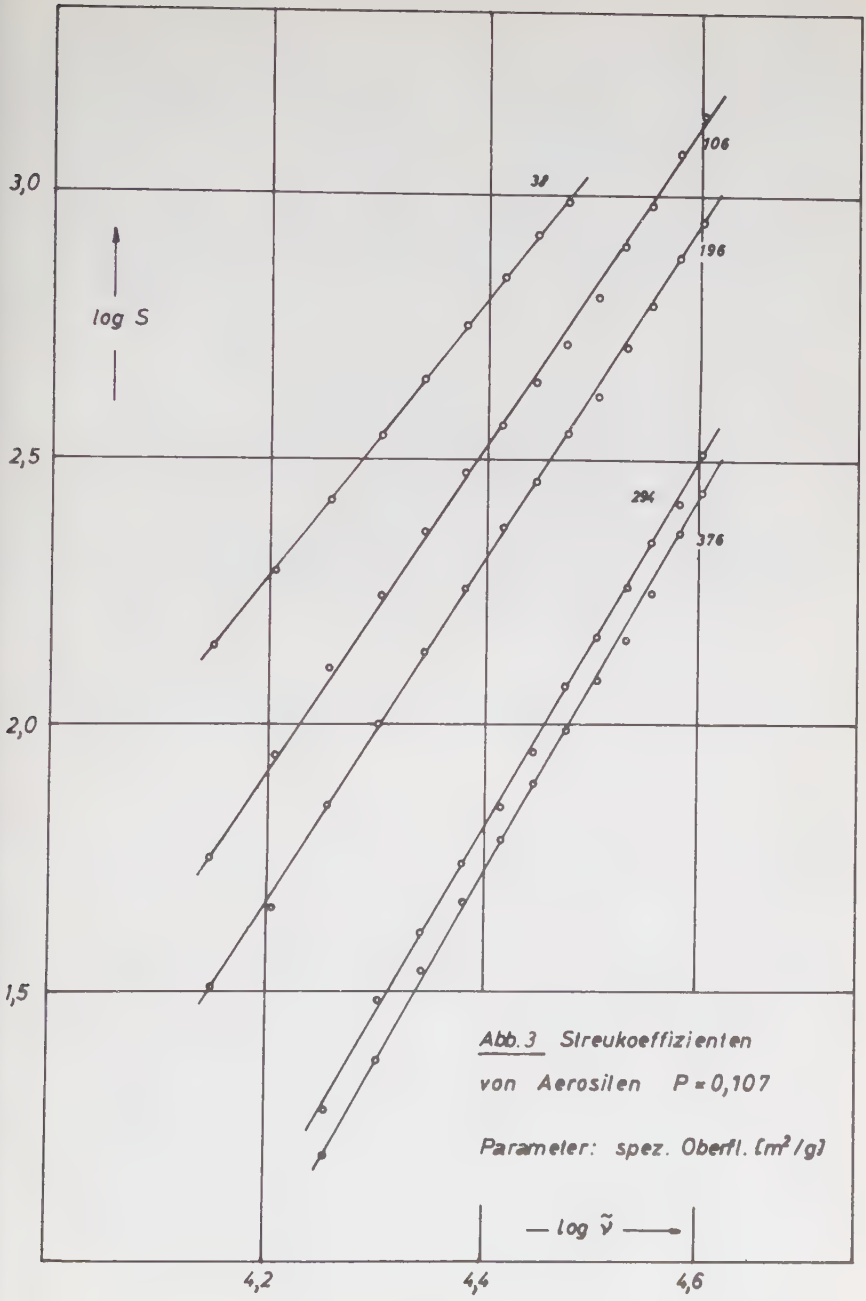


Abb. 3 Streukoeffizienten von Aerosilen P = 0,107

Parameter: spez. Oberfl. [m²/g]

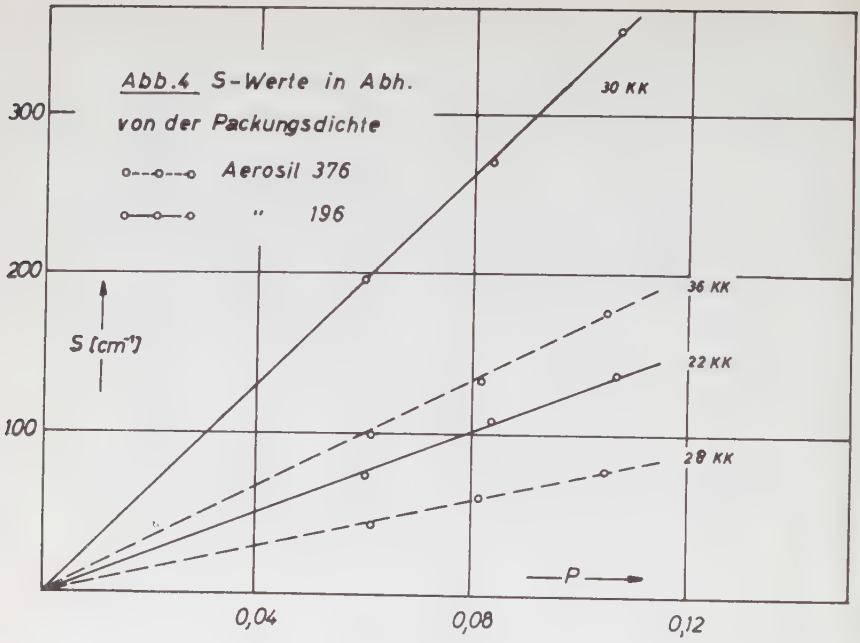
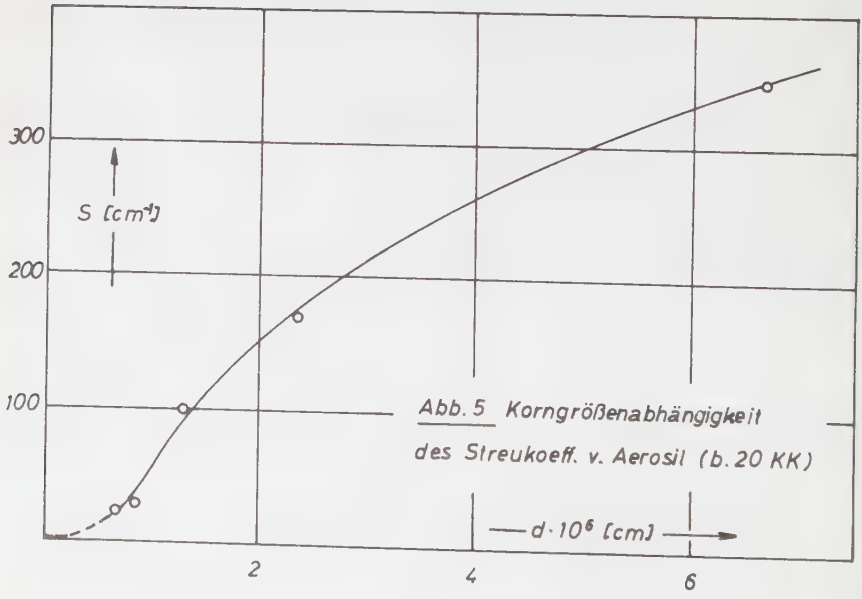


Abb.4 S-Werte in Abh.
von der Packungsdichte
Aerosil 376
" 196
30 KK
36 KK
22 KK
28 KK
S [cm⁻¹]
300
200
100
P
0,04
0,08
0,12


S [cm⁻¹]
300
200
100
Abb. 5 Korngrößenabhängigkeit
des Streukoeff. v. Aerosil (b. 20 KK)
d·10⁶ [cm]
2
4
6

gelang es jedoch nicht, mit dieser Substanzmenge eine zusammenhängende Schicht herzustellen. Deshalb wurde bei einer Packungsdichte P = 0,228 gemessen und der Streukoeffizient linear auf P = 0,107 umgerechnet. Zur Rechtfertigung dieses Vorgehens wurden auch die Packungsdichten der anderen Aerosile variiert und S in Abhängigkeit von P bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 für zwei Aerosile bei verschiedener Wellenlänge wiedergegeben. Der Streukoeffizient verläuft proportional zur Teilchenkonzentration.

Nach der Rayleighschen Gleichung (1) nimmt der Streukoeffizient mit der 3. Potenz des Teilchendurchmessers zu. Da dieses Verhalten jedoch aus der Wellenlängenabhängigkeit mit $\tilde{\nu}^4$ folgt, die im Experiment nicht gefunden wurde, ist auch für die r-Abhängigkeit nur näherungsweise Übereinstimmung zu erwarten. Wie im Falle der Einfachstreuung, wurde jedoch auch hier eine Zunahme des Streukoeffizienten mit größerwerdenden Teilchen gefunden (Abb. 5). Allerdings muß berücksichtigt werden, daß bei den größeren Körnern schon die obere Grenze des Gültigkeitsbereichs des Rayleighschen Gesetzes erreicht wird. Dadurch ist ein Umbiegen der Kurve zu niedereren Potenzen von r zu erwarten.

Die beschriebenen Experimente lassen den Schluß zu, daß für kleine Teilchen auch in dichterer Packung der Streuvorgang in ähnlicher Weise wie im Falle der Einfachstreuung beschrieben werden kann. Dies rührt einmal von der isotropen Streuverteilung beim Einzelstreuprozeß her (es liegt kein Grund vor, der bei dichterer Packung eine Änderung der Streuverteilung erwarten ließe), so daß die Streukoeffizienten nach Rayleigh und nach Kubelka-Munk ihren Definitionen entsprechend proportional zu sehen sind; zum andern davon, daß die am Einzelteilchen gestreute Energie relativ klein ist und dadurch keine großen Wechselwirkungen zwischen den gestreuten Wellen zu erwarten sind. Quantitativ sind bei dichter Packung jedoch Unterschiede zu erwarten, vor allem dann, wenn die Teilchen

zu Agglomeraten vereinigt sind. Dadurch wird der für die Streuung wirksame Teilchendurchmesser und damit auch der Streukoeffizient vergrößert. (Bei den kleinen Aerosilen ist z.B. der gemessene Streukoeffizient um 1 - 2 Zehnerpotenzen größer als der nach Rayleigh berechnete.) Bei dichter Packung bleiben zwar die Phasengrenzen der einzelnen Teilchen erhalten, daß aber nur der äußere Teilchendurchmesser für das Streuvermögen maßgebend ist, während Poren, Spalten und innere Oberfläche unberücksichtigt bleiben können, zeigen die Streukoeffizienten eines Crack-Katalysators. Die Korngröße dieser Substanz betrug etwa 0,3μ, die spezifische Oberfläche etwa 600 m^2/g, d.h. fast die gesamte Oberfläche bestand aus innerer Oberfläche. Der Streukoeffizient zeigt eine Wellenlängenabhängigkeit mit der 1. Potenz von $\tilde{\nu}$ (s.Abb. 8), d.h., das Streuvermögen wird nur durch die äußere Korngröße bestimmt. Die Substanz gehört zu der im nächsten Abschnitt beschriebenen Stoffklasse.

4.2. Korngrößen, die mit der Lichtwellenlänge vergleichbar sind

In diesen Bereich fallen die meisten der für die Reflexionsspektroskopie verwendeten Verdünnungsmittel. Die Ergebnisse der Theorie der Einfachstreuung können aus folgenden Gründen nicht mehr ohne weiteres übernommen werden:

1. Die Verteilung der am Einzelteilchen gestreuten Lichtenergie ist winkelabhängig. Aus der Definition von S nach K.u. M. folgt, daß die gestreute Energie je nach Einfallsrichtung zu x über verschiedene Halbräume zu integrieren ist. Aus der Einzelstreuverteilung ist deshalb nicht mehr unmittelbar auf Vielfachstreuverteilung zu schließen. (Es sind Modellrechnungen denkbar, die elektronisch ausgewertet werden können.)

2. Der Streuquerschnitt eines Teilchens wird größer als sein geometrischer Querschnitt. Bei dichter Packung sind deshalb Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen gestreuten Wellen zu berücksichtigen, die in diesem Fall eine Verminderung der insgesamt gestreuten Energie zur Folge haben.

3. In den meisten Fällen liegen geometrisch undefinierte Teilchen vor. Dadurch wird die für kugelförmige Teilchen gültige Streufunktion geändert. So wird zum Beispiel beim Übergang von der Kugelform zu Scheibchen oder Stäbchen theoretisch eine Zunahme des Streuvermögens gefordert, deren Größe vom Brechungsindex abhängt (R.Gans[23]).

4. Normalerweise liegen die Teilchen nicht monodispers, sondern in polydisperser Form vor. Je breiter die Korngrößenverteilungskurven sind, desto mehr werden dadurch die Gesetzmäßigkeiten für eine einheitliche Korngröße verwischt[13].

Zur experimentellen Bestimmung von Streukoeffizienten wurden Substanzen ausgewählt, die in der Reflexionsspektroskopie als Standards und Adsorbentien von Bedeutung sind.

1. Calciumfluorid,*) das unter definierten Bedingungen gefällt worden war, so daß eine relativ einheitliche Korngröße vorlag. Die Körner waren so klein, daß unter dem Mikroskop nur noch Beugungsscheibchen zu beobachten waren. (Korngröße etwa 0,2 μ). Neben R_∞ wurde zur Berechnung von s die Durchlässigkeit einer dünnen Schicht ohne vorherige Behandlung des Pulvers von 14 000 bis 40 000 cm^{-1} bestimmt. Die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten ist etwa proportional zu $\tilde{\nu}$ (s. Abb. 6).

*) Das Pulver wurde freundlicherweise von der Fa. Carl Zeiss zur Verfügung gestellt

2. SiO_2 - Al_2O_3 Crack-Katalysator (Koninklijke Zwavelzuurfabrieken Amsterdam) mit einer hohen inneren spezifischen Oberfläche (600 m^2/g). Das Pulver wurde bei 600°C geglüht, dann 20 Std. fein zermahlen und vor der Messung nochmals 1 Std. bei 600°C getrocknet. Die Korngröße betrug etwa 0,2 - 0,4 μ (unter dem Lichtmikroskop abgeschätzt). Der Streukoeffizient wurde aus Durchlässigkeitsmessungen und der Bestimmung von R_∞ berechnet. Bei 350 mμ wurde die Messung abgebrochen, da wegen der Zunahme des Streukoeffizienten und beginnender Absorption des Pulvers die Durchlässigkeiten der dünnen Schicht sehr klein wurden. Auch hier konnte eine lineare Abhängigkeit des Streukoeffizienten mit $\tilde{\nu}$ festgestellt werden (Abb. 8).

3. Natriumchlorid (Merck,p.a.). Das grobe Pulver wurde 2 Std. bei 600°C getrocknet, dann unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Std. gemahlen. Der mittlere Korndurchmesser betrug etwa 0,4 μ (berechnet aus der nach BET bestimmten Oberfläche von 8 m^2/g). Die Streukoeffizienten wurden aus R_o und R_∞ berechnet. Zunächst verlaufen sie linear mit $\tilde{\nu}$, ab 30 000 cm^{-1} ist jedoch ein stärkerer Anstieg mit zu beobachten (Abb. 7). Die Meßwerte bei 33 000 und 36 000 cm^{-1} sind allerdings nur noch als Anhaltspunkte zu betrachten, weil die gemessenen Unterschiede von R_o und R_∞ in diesem Gebiet schon sehr klein wurden ($R_\infty - R_o = 0{,}008$). Ein starkes Anwachsen des Streukoeffizienten wird jedoch durch die in diesem Gebiet schon recht große Dispersion des Brechungsindex von NaCl wahrscheinlich gemacht ($n_{30000} = 1{,}589$, $n_{36000} = 1{,}622$, $n_{40000} = 1{,}656$). Der Einfluß des Brechungsindex auf das Streuvermögen kann zwar bei Vielfachstreuung nicht exakt angegeben werden, doch ist er mindestens so groß wie bei der Einfachstreuung. Dort geht in 1. Näherung der Brechungsindex in der Form $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2$ in die Streuformeln ein. In diesem Falle würde das von 30 000 cm^{-1} bis 36 000 cm^{-1} eine Zunahme des Streukoeffizienten um 10 % bewirken, die sich dem Einfluß der Lichtwellenlänge überlagert.

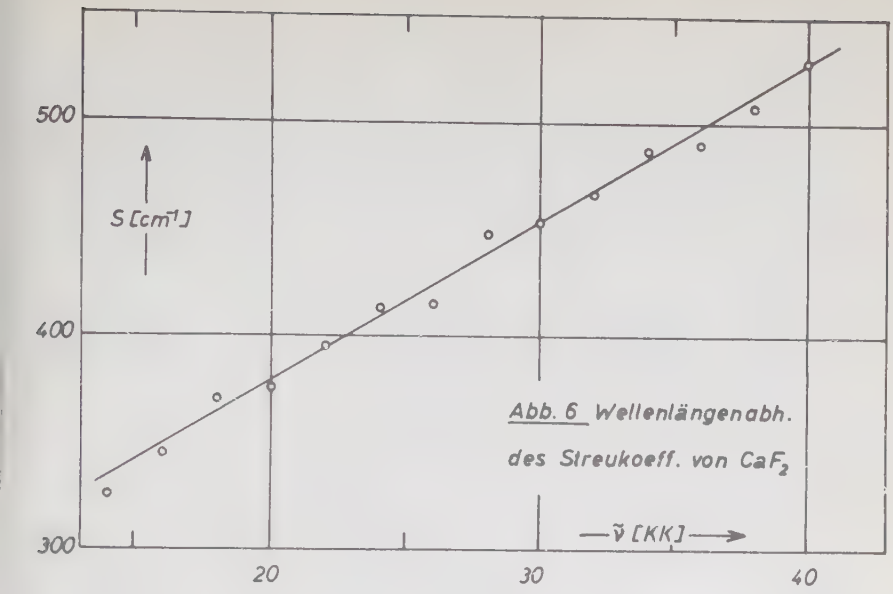


Abb. 6 Wellenlängenabh. des Streukoeff. von CaF_2

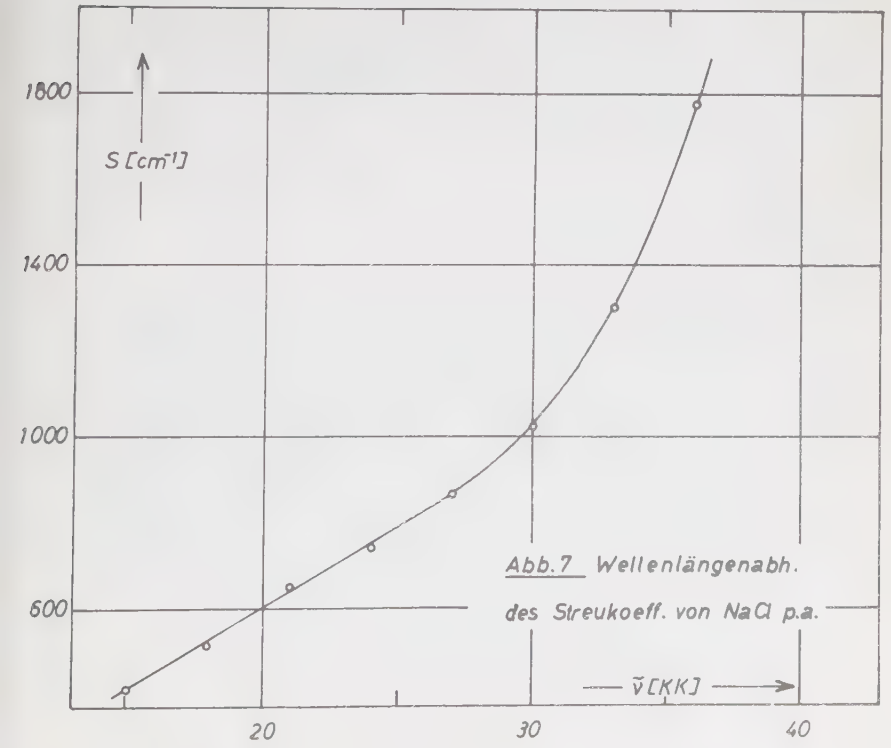


Abb. 7 Wellenlängenabh. des Streukoeff. von NaCl p.a.

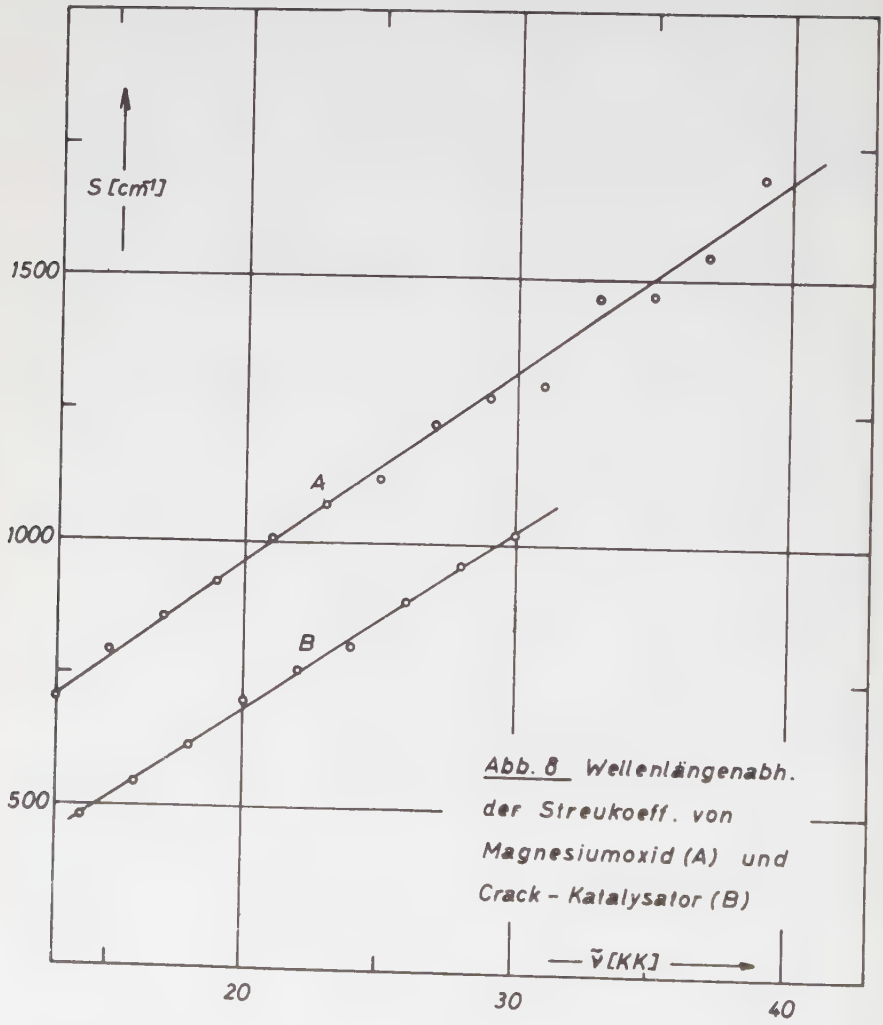


Abb. 8 Wellenlängenabh. der Streukoeff. von Magnesiumoxid (A) und Crack - Katalysator (B)

4. Magnesiumoxid. Der Streukoeffizient von MgO ist - bedingt durch seinen großen Brechungsindex - sehr hoch. Deshalb wurden für das Experiment Schichten unter 100μ Dicke benötigt. Sie konnten durch Aufrauchen von MgO auf einen schwarzen Untergrund hergestellt werden. Die mittlere Korngröße des Pulvers betrug 0,1μ (unter dem Elektronenmikroskop gemessen). Auch hier wurde eine lineare Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenzahl (bis 39 000 cm^{-1}) festgestellt (s.Abb. 8). Die Streuung der Meßwerte im UV rührt von der zunehmenden experimentellen Unsicherheit mit größer werdenden Streukoeffizienten her.

Insgesamt zeigen die Streukoeffizienten der untersuchten Proben eine Zunahme zu kurzen Wellenlängen, wie es auch von der Theorie der Einfachstreuung für Teilchen dieser Größe gefordert wird. Alle gemessenen S-Werte liegen in der gleichen Größenordnung, was zu erwarten ist, da die Korngrößen der verschiedenen Pulver vergleichbar sind (nach der Mieschen Theorie ist in diesem Gebiet sowieso keine ausgeprägte Korngrößenabhängigkeit zu erwarten). Beim näheren Vergleich der S-Werte ist jedoch eine eindeutige Abhängigkeit von den Brechungsindices der Substanzen festzustellen. Mit zunehmendem Brechungsindex werden die Streukoeffizienten größer (n_{CaF_2} = 1,45, $n_{SiO_2/Al_2O_3} \approx 1{,}55$, n_{NaCl} = 1,54 - 1,62, n_{MgO}=1,75), auch dies im Einklang mit der Theorie der Einfachstreuung. Daneben muß allerdings noch berücksichtigt werden, daß die Pulver in verschiedenen Packungsdichten vorlagen. Aus experimentellen Gründen konnten jedoch die Packungsdichten der einzelnen Pulver nicht beliebig variiert werden. Eben aus diesem Grunde ist auch der Einfluß der Packungsdichte nicht mehr von großer Bedeutung, weil P bei jeder Probenherstellung um einen gewissen Mittelwert schwankt. Trotzdem wurde versucht, P an einem Calciumfluoridpulver zu variieren. Dies gelang von P = 0,4 bis 0,5 und durch Einpressen mit einer Pillenpresse konnte auch noch P = 0,6 erhalten werden. Die Meßergeb-

nisse zeigen keine eindeutige Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Packungsdichte.

P	0,38	0,44	0,48	0,60
S	305	340	345	340

Wahrscheinlich wird bei dichter Packung ein Grenzwert des Streukoeffizienten erreicht, was durch die eingangs unter 2. erwähnte Tatsache zu erklären ist (es wäre auch ein Maximum denkbar, da für ein theoretisches P = 1, wie es in einem Kristall vorliegt, S wieder null werden müßte). Wird der Streukoeffizient nach Mie unter Berücksichtigung nur der nach rückwärts am Einzelteilchen gestreuten Energie berechnet, so erhält man für Natriumchlorid S'-Werte in der Größenordnung von 10^4 (aus den Daten von A.N. Lowan[24]) berechnet). Das unter den Bedingungen der Vielfachstreuung durchgeführte Experiment lieferte jedoch Streukoeffizienten in der Größenordnung von 10^3. Dadurch wird die Annahme bekräftigt, daß die gestreute Lichtenergie nicht mehr proportional zur Teilchenkonzentration ist.

4.3. Korngrößen, die groß gegen die Lichtwellenlänge sind

Werden die x-Werte von Teilchen > 6, so ist nach der Theorie der Einfachstreuung keine Wellenlängenabhängigkeit des Streuvermögens mehr zu erwarten. Die gestreute Lichtenergie wird proportional zum Teilchenquerschnitt. Da jedoch Streuung bei Teilchen dieser Größe schon durch Brechung und Oberflächenreflexion beschrieben werden kann, wird die Größe des Streukoeffizienten weiterhin durch den relativen Brechungsidex und die Teilchengestalt beeinfluß. Diese Gesetzmäßigkeiten konnten auch für Vielfachstreuung anhand einiger Beispiele bestätigt werden.

In Abb. 10 sind die S-Werte von Natriumchlorid pulv.subt.

(Merck,rst.) wiedergegeben. Die mittlere Korngröße dieses Pulvers betrug etwa 20 - 25μ . Der Streukoeffizient wurde aus R_o und R_∞ berechnet. Er ist bis 35 000 cm^{-1} wellenlängenunabhängig. Die Zunahme bei kürzeren Wellenlängen kann wiederum durch die Dispersion des Brechungsindex von NaCl erklärt werden.

Als weiteres Beispiel sind in Abb. 9 die Streukoeffizienten von einem Quarzpulver aufgezeichnet, das durch Zermahlen von optischem Quarzglas in einer Achatmühle ernalten worden ist. Durch verschiedene Mahldauer konnten Proben von etwa 10μ und 5μ mittlerer Korngröße gewonnen werden, die allerdings eine sehr breite Korngrößenverteilungskurve hatten. Das leichte Anwachsen des Streukoeffizienten ist deshalb auch wahrscheinlich auf Körner von 1μ Durchmesser und darunter zurückzuführen.

Die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Korngröße eines Stoffes wurde an Glaspulver verschiedener Korngröße näher untersucht. Dazu wurde Fensterglas in Achatmahlbechern verschieden lange zermahlen, wodurch Fraktionen von etwa 15, 7, 3 und 2,5μ mittlerem Korndurchmesser erhalten werden konnten. Die gemessenen Streukoeffizienten waren sämtlich wellenlängenunabhängig (Abb. 11) und zeigten eine Korngrößenabhängigkeit, die etwa umgekehrt proportional zur mittleren Korngröße verlief (Abb. 13). Damit wird die Beziehung 2.(3) auch für Vielfachstreuung bestätigt. Das Ergebnis steht im Einklang mit den durch Messung an Filtergläsern ermittelten Streukoeffizienten[7]. Die Zunahme des Streukoeffizienten mit 1/d ist theoretisch nur für eine einheitliche Korngröße oder konstante Korngrößenverteilung abgeleitet. Da sich jedoch mit längerer Mahldauer die Korngrößenverteilung ändert, ist vom Experiment nur eine annähernde Übereinstimmung mit dieser Gesetzmäßigkeit zu erwarten. Dazu wird für große Körner die Anwendbarkeit des Kubelka-Munkschen Modells fragwürdig, da durch die Winkelabhängigkeit der Reflexion an Kristalloberflächen keine isotrope Streuverteilung mehr vorliegt und dadurch der auf die makroskopische Längeneinheit bezogene

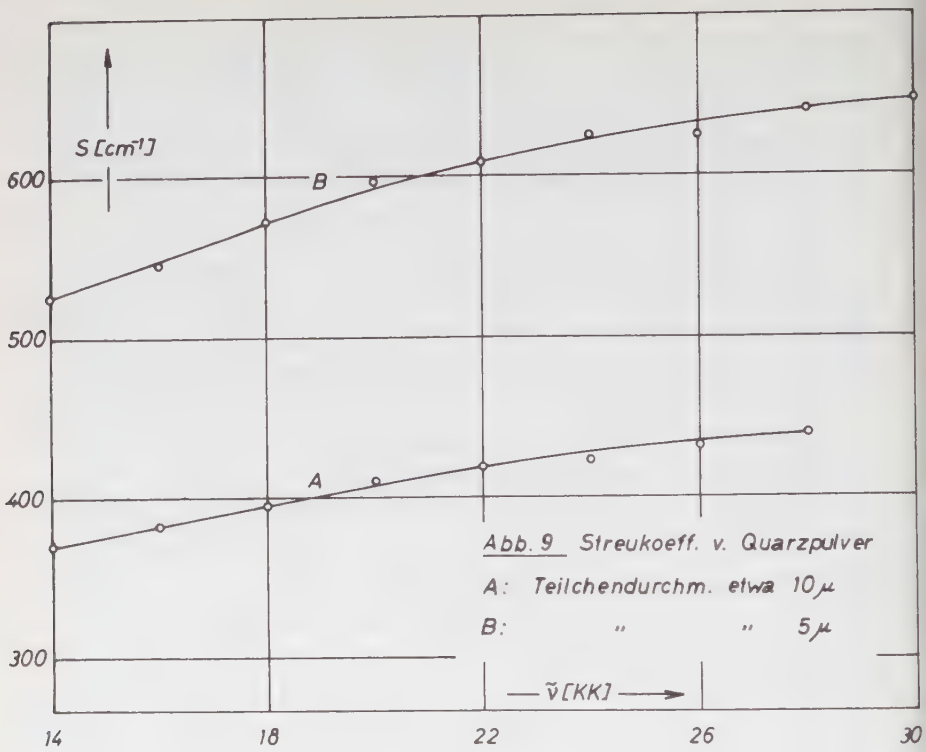


Abb. 9 Streukoeff. v. Quarzpulver
A: Teilchendurchm. etwa 10 μ
B: " " 5 μ

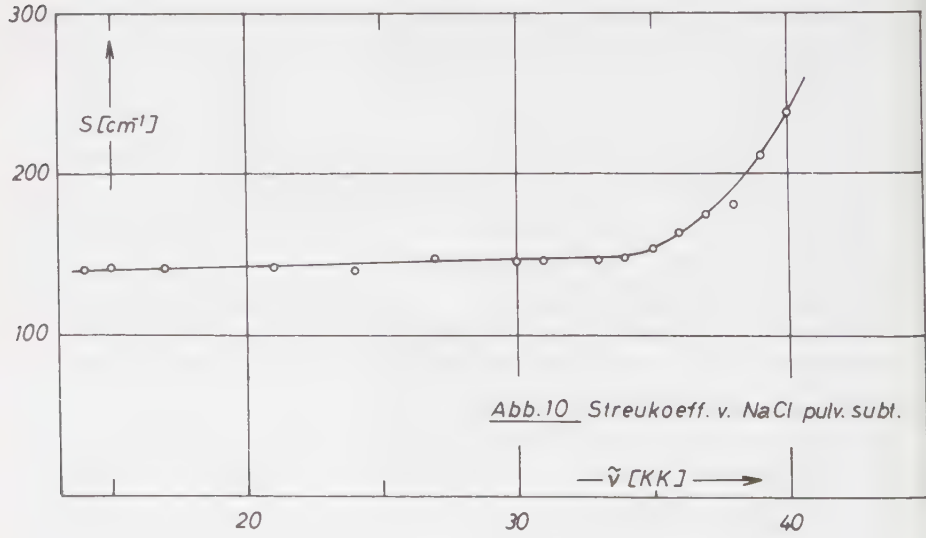


Abb. 10 Streukoeff. v. NaCl pulv. subl.

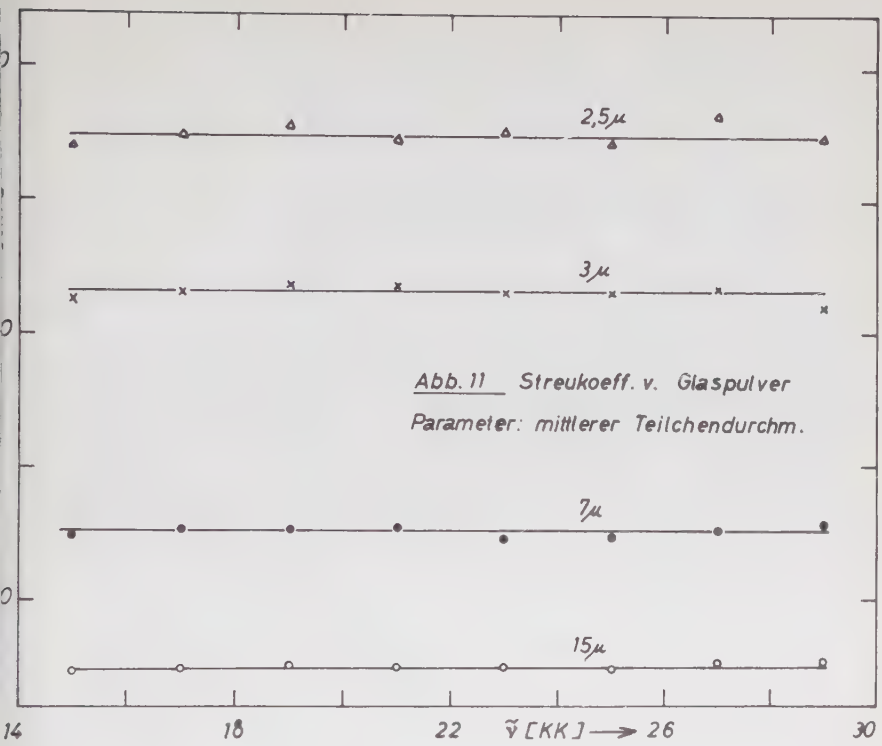


Abb. 11 Streukoeff. v. Glaspulver
Parameter: mittlerer Teilchendurchm.

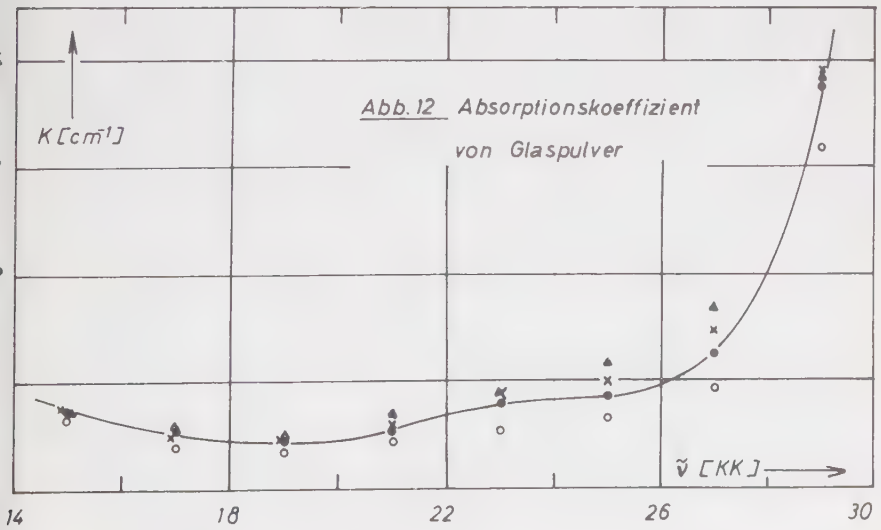


Abb. 12 Absorptionskoeffizient von Glaspulver

Streukoeffizient vergrößert wird (s. auch Seite 57). Auf diese Weise ist es auch zu erklären, daß die Gerade in Abb. 13 nicht durch den Koordinatenursprung läuft.

4.4. Zu den Absorptionskoeffizienten

Bei bekanntem S lassen sich mit 2.(17) die Absorptionskoeffizienten pulverförmiger Stoffe berechnen. Die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Substanzen zeigen alle ein Reflexionsvermögen, das kleiner als eins ist. Alle Substanzen haben also endliche K-Werte. Nun ist das Reflexionsvermögen eines sogenannten weißen Stoffes sehr stark von seiner Reinheit und seiner Vorbehandlung abhängig[7]. Das Reflexionsvermögen der beschriebenen Aerosile konnte z.B. durch einstündiges Glühen bei 600°C von 75 % auf 95 % erhöht werden (bei 35 000 cm^{-1}), das des NaCl pulv.subt. von 78 % auf 87 % (bei 37 000 cm^{-1}). Andererseits ist es wiederum möglich, daß die Pulver durch den Mahlvorgang zusätzlich verunreinigt werden (Abrieb), wie es bei den Quarzgläsern wahrscheinlich der Fall war. Diese Verunreinigungen haben, wenn sie gering sind, auf den Streuvorgang keinen Einfluß, sie erschweren höchstens die experimentelle Bestimmung des Streukoeffizienten.

Aus diesen Gründen ist es wenig sinnvoll, mehr als die Größenordnung der Absorptionskoeffizienten anzugeben, da sie bei den untersuchten Stoffen keine physikalische Bedeutung besitzen und durch die geringe Reproduzierbarkeit von R_∞ auch mit einem großen Fehler behaftet sind. Aus der relativen Fehlerkurve von $F(R_\infty)$,

$$\frac{dF(R_\infty)}{F(R_\infty)} = \frac{-(R_\infty+1)}{R_\infty(1-R_\infty)} \cdot dR_\infty \quad ,$$

die in Abb. 14 wiedergegeben ist, ist ersichtlich, daß bei $R_\infty \approx 1$ eine geringe Änderung in R_∞ eine große Änderung in $F(R_\infty)$ und damit in K zur Folge hat. Nimmt man z.B. für R_∞ nur einen Fehler von 0,005 an, so ist bei $R_\infty = 0{,}9$ der

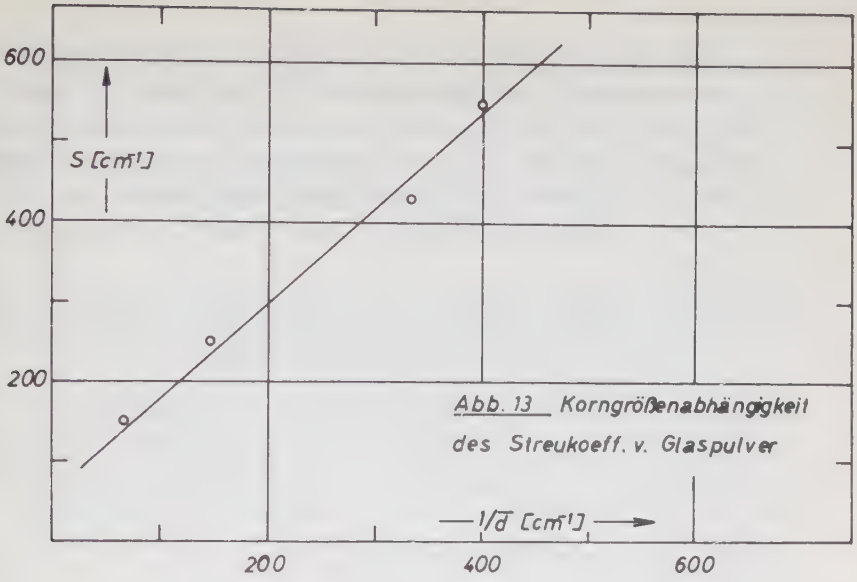


Abb. 13 Korngrößenabhängigkeit des Streukoeff. v. Glaspulver

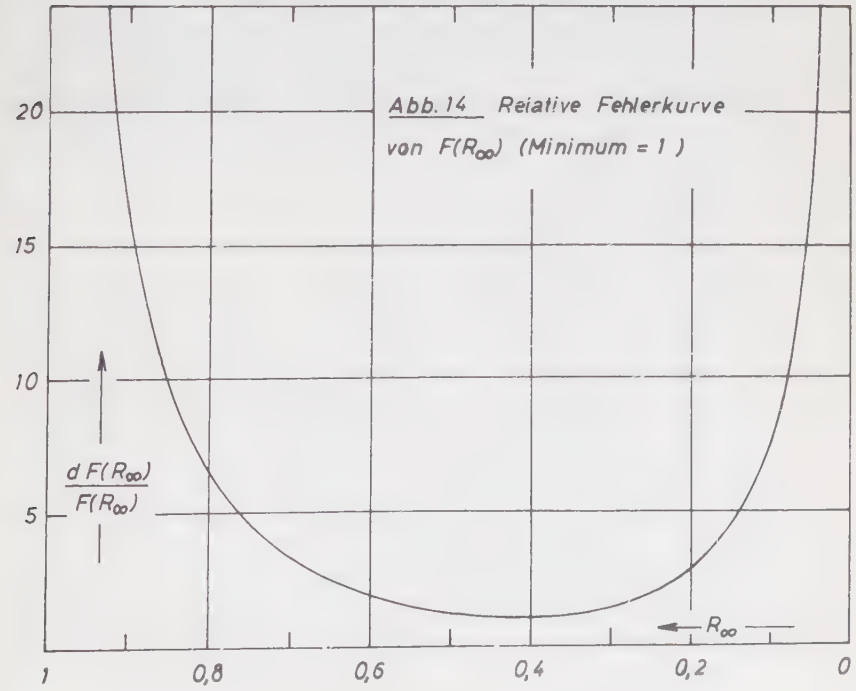


Abb. 14 Relative Fehlerkurve von $F(R_\infty)$ (Minimum = 1)

Absorptionskoeffizient mit 10 % und bei $R_\infty = 0{,}95$ mit 28 % Fehler behaftet. Dieser Fehler ist in Wirklichkeit sogar noch größer, da schon das absolute Reflexionsvermögen von Magnesiumoxid, auf das letzten Endes immer bezogen wird, nicht genauer als auf 0,5 % bekannt ist. Die angegebenen K-Werte sind deshalb nur als Größen zum Vergleich der Stoffe untereinander zu betrachten.

Die reinsten der vermessenen Substanzen waren Natriumchlorid p.a. ($K \approx 0{,}3$ cm^{-1} über den ganzen Wellenlängenbereich) und Aerosil. Die Absorptionskoeffizienten der Aerosile sind zum Vergleich in Tabelle 6 wiedergegeben. Sie liegen alle in der gleichen Größenordnung und zeigen erst etwa ab 36 000 cm^{-1} ein stärkeres Anwachsen. Dies kann auf Verunreinigungen an SiO zurückgeführt werden, das bei 41 000 cm^{-1} ein Bandenmaximum hat (optisches Quarzglas Herasil zeigt z.B. auch eine solche Bande[25]).

Tabelle 6

Absorptionskoeffizienten von Aerosilen

$\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}$	spez. Oberfläche [m^2/g]				
	38	106	196	294	376
14	0,2	0,1	≈ 0,1		
16	0,2	0,1			
18	0,3	0,1	0,1	≈ 0,1	≈ 0,1
20	0,2	0,1	0,1		
22	0,3	0,1	0,1		
24	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1
26	0,4	0,2	0,1	0,1	0,2
28	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2
30	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2
32	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1
34	0,4	1,0	0,2	0,2	0,1
36	0,8	2,4	0,4	0,5	0,2
38	4,2	5,2	1,6	1,6	1,2
40	7,7	10	4,6	4,3	4,4

Die Absorptionskoeffizienten von Aerosil 38 sind ab 30 000 cm^{-1} aus S-Werten berechnet, die durch lineare Extrapolation von log S bis 40 000 cm^{-1} erhalten worden sind (s.Abb. 3). Die K-Werte der Aerosile 196, 294, 376 sind im langwelligen Gebiet geschätzt, da R_∞ nicht gemessen werden konnte (vgl. Seite 33).

Beim Calciumfluorid-Pulver nahmen die Absorptionskoeffizienten von 14 000 bis 28 000 cm^{-1} gleichmäßig von etwa 0,2 bis 0,5 zu, dann allerdings stärker ($K_{40000} \approx 6$). Natriumchlorid pulv.subt. zeigte ein gleichmäßiges Anwachsen des Absorptionskoeffizienten von 0,3 bei 14 000 cm^{-1} bis 3,5 bei 40 000 cm^{-1}, Ein Vergleich mit Natriumchlorid p.a. bekräftigt die Vermutung, daß die hohen K-Werte auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Nur das untersuchte Glaspulver zeigte eine echte Absorption, die allerdings letztlich auch als Verunreinigung bezeichnet werden kann, weil sie von den im Glas gelösten farbigen Ionen herrührt. Die K-Werte aller vier Glasproben sind in Abb. 12 wiedergegeben. Innerhalb der Meßgenauigkeit fallen die Meßpunkte zusammen. Die Form der Absorptionskurve ist mit dem Durchsichtsspektrum vergleichbar.

5. Streumessungen an absorbierenden Pulvern

Nach den Ergebnissen der Einfachstreuung ist bei absorbierenden Stoffen mit den üblichen Absorptionskoeffizienten (Farbstoffe, farbige Salze) noch keine Änderung der Streuverhältnisse gegenüber nichtabsorbierenden Teilchen zu erwarten. Erst bei stark absorbierenden Substanzen (Graphit, Metalle) wird der Streuvorgang durch die Absorption beeinflußt. Aus diesem Grunde können die Ergebnisse des vorigen Abschnitts auch für die mit der reflexionsspektroskopischen Methode untersuchbaren absorbierenden Substanzen übernommen werden. Dies ist insofern günstig, weil Streukoeffizienten absorbierender Stoffe in den meisten Fällen aus experimentellen Gründen nicht mehr zu bestimmen sind, da die Durchlässigkeiten auch sehr dünner Schichten praktisch null werden. Nur Stoffe, deren Streuvermögen relativ gering oder deren K-Werte noch klein sind, können mit der in dieser Arbeit angewandten Methode untersucht werden. Werden solche Stoffe gefunden, so kann durch Vergleich mit den Ergebnissen, die an nichtabsorbierenden Stoffen gewonnen worden sind, die Anwendbarkeit der Theorie und die Richtigkeit der Meßmethodik nachgeprüft werden.

5.1. Messungen an Aerosil + Graphit

Zur Herstellung eines absorbierenden Stoffes wurde Aerosil (196 m^2/g) mit feinem Graphitpulver im Verhältnis 1 : 10^{-3} durch Schütteln in einer Pulverflasche, in der sich noch zwei kleine Achatkugeln befanden, vermischt. Das Beispiel wurde deshalb gewählt, weil beim reinen Aerosil eine starke Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten gefunden worden war, und weil das Graphitpulver sehr fein war, so daß durch den Graphit in der vorliegenden Konzentration keine Veränderung der Streuverhältnisse zu befürchten war. Graphit hat über den ganzen zugänglichen Spektralbereich ein ziemlich

konstantes Absorptionsvermögen. Durch Vermischen mit Aerosil ist aber infolge der Wellenlängenabhängigkeit des Streuvermögens von Aerosil eine Abnahme der $F(R_\infty)$-Werte nach kurzen Wellenlängen zu erwarten. Dies konnte durch das Experiment bestätigt werden (s. Abb. 15). Die angegebenen $F(R_\infty)$-Werte - gegen reines Aerosil gemessen - waren bei drei untersuchten Proben innerhalb 1 - 2 % reproduzierbar. Die Zunahme des Reflexionsvermögens nach kurzen Wellenlängen war visuell schon daran zu erkennen, daß die Probe eine blau-graue Farbe hatte, während das reine Graphitpulver fast schwarz war.

Zur Bestimmung von S wurde neben R_∞ noch die Durchlässigkeit einer dünnen Schicht zwischen zwei Quarzplatten bis 30 000 cm^{-1} bestimmt und die Meßergebnisse nach den Gleichungen 3.(8) bzw. 3.(9) ausgewertet. Sowohl Größe wie auch Verlauf des Streukoeffizienten stimmen recht gut mit den am reinen Aerosil gewonnenen Ergebnissen überein (Abb. 17). Die Meßwerte gelten in beiden Fällen für P = 0,107.

Die aus den S-Werten berechneten K-Werte zeigen ein leichtes Anwachsen zum UV hin (ab 30 000 cm^{-1} wurden zur Berechnung von K die Streukoeffizienten des reinen Aerosils eingesetzt), also einen den $F(R_\infty)$-Werten entgegengesetzten Verlauf (s. Abb. 16). An diesem Beispiel wird ersichtlich, wie sehr Reflexionsspektren in Extremfällen durch die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten verzerrt werden können.

5.2. Der Absorptionskoeffizient in Reflexion und Durchsicht

Definitionsmäßig ist zwischen den Absorptionskoeffizienten in Reflexion und Durchsicht kein Unterschied, beidesmal geben sie die durch Absorption bedingte Änderung eines Lichtstroms mit dem zurückgelegten Weg an. Schon aus geometrischen Gründen sind jedoch die beiden Größen K_R und K_D nicht gleichzusetzen.

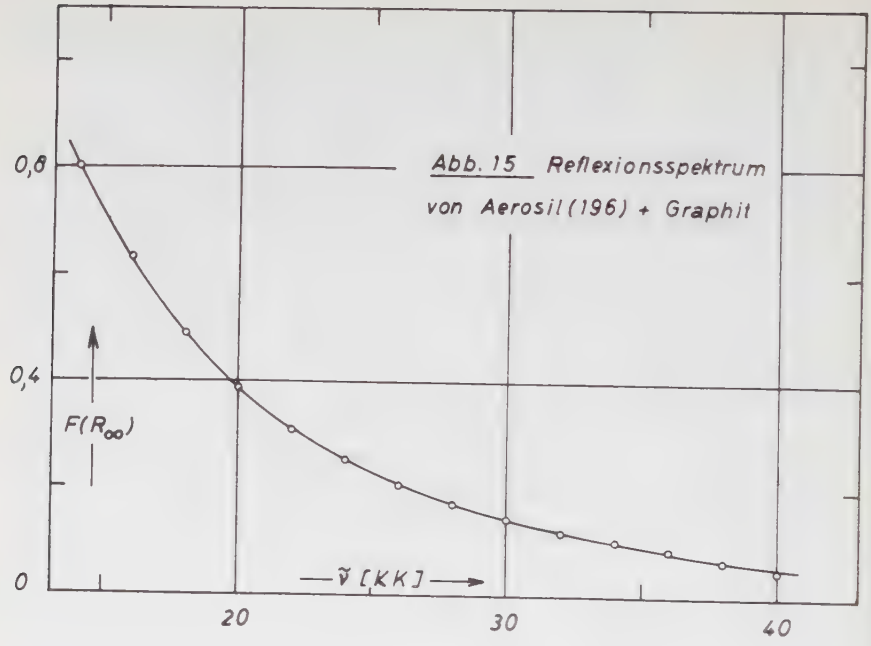


Abb. 15 Reflexionsspektrum von Aerosil (196) + Graphit

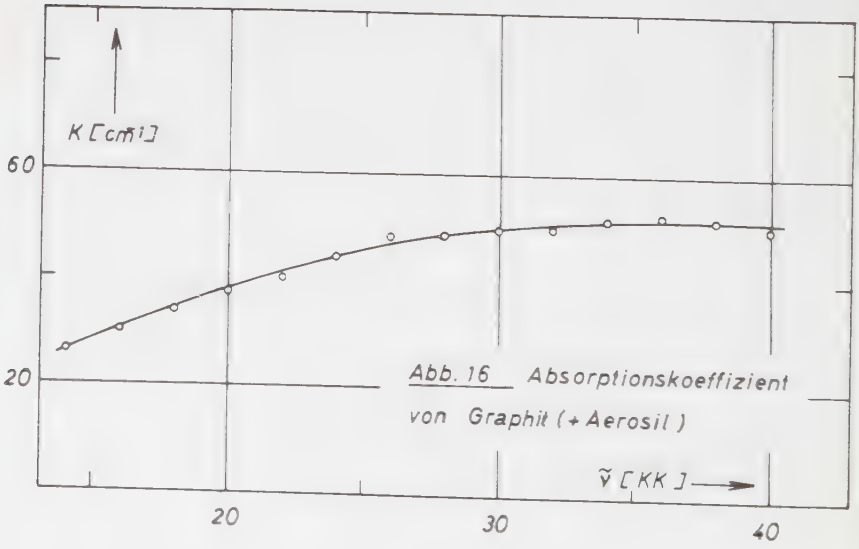
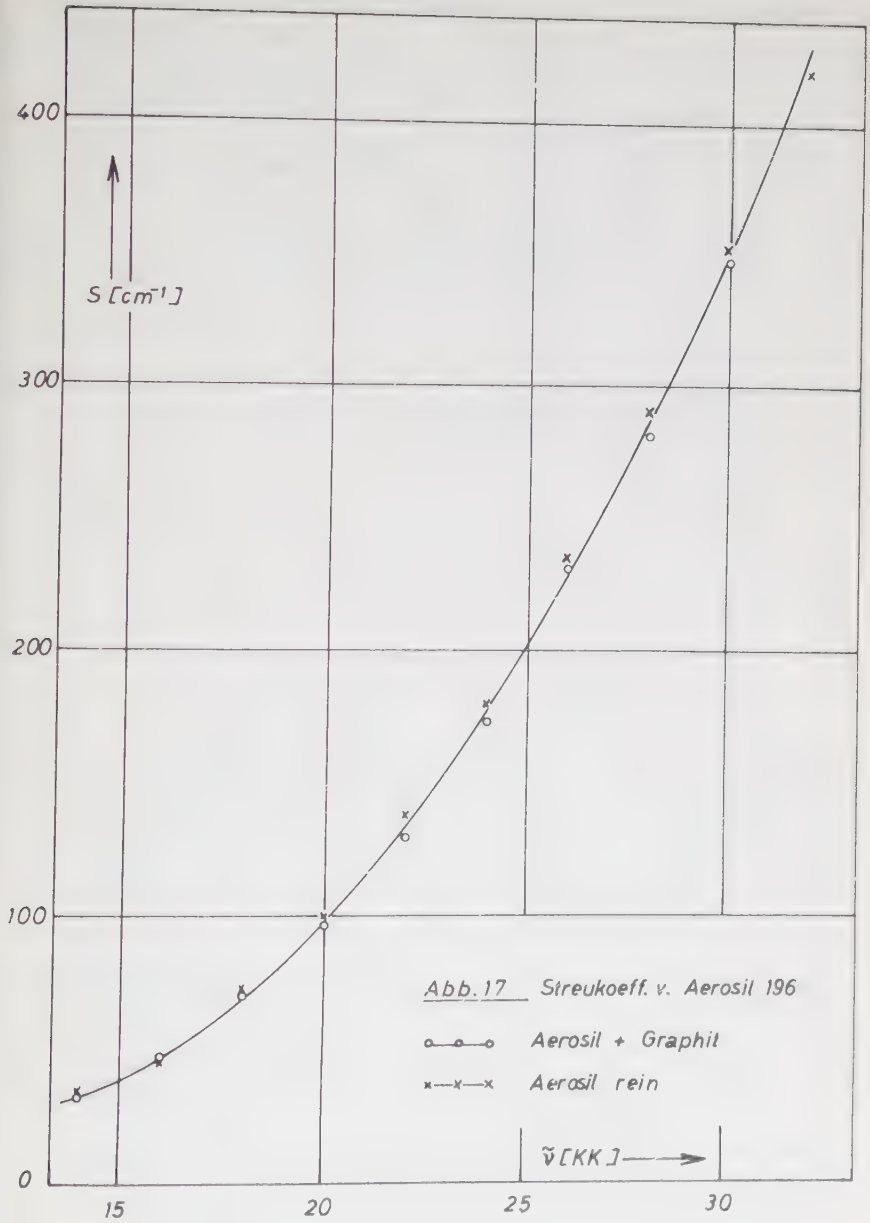


Abb. 16 Absorptionskoeffizient von Graphit (+ Aerosil)


400
300
200
100
0
S [cm⁻¹]
15
20
25
30
ṽ [KK]
Abb. 17 Streukoeff. v. Aerosil 196
Aerosil + Graphit
Aerosil rein

In der Ableitung der Kubelka-Munk-Theorie sind K_R und S auf die makroskopische Weglänge dx senkrecht zur Schichtebene bezogen. Nun wird in Wirklichkeit die Schicht in allen möglichen Richtungen zu x durchstrahlt, so daß der vom Licht zurückgelegte Weg nicht dx ist, sondern

$$d\xi_i = dx \int_0^{\pi/2} \frac{\partial i}{i\,\partial\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\cos\varphi} \equiv u\,dx \,,$$

bzw.

$$d\xi_j = dx \int_0^{\pi/2} \frac{\partial j}{j\,\partial\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\cos\varphi} \equiv v\,dx \,,$$

worin $\frac{\partial i}{\partial\varphi}$ bzw. $\frac{\partial j}{\partial\varphi}$ die Winkelverteilung der Strahlung bedeuten. Nimmt man innerhalb der Probe Lambertsche Strahlungsverteilung an, so ist

$$\frac{\partial i}{\partial\varphi} = i \sin 2\varphi \,, \qquad \frac{\partial j}{\partial\varphi} = j \sin 2\varphi$$

und damit u = v = 2. Dieser Faktor wird in K_R und S einbezogen, so daß K_D zum Vergleich mit K_R mit dem Faktor 2 zu multiplizieren ist, da ja in Durchsicht die makroskopische Weglänge mit dem wirklich zurückgelegten Weg übereinstimmt. Allerdings ist dieser Zusammenhang unter den idealisierten Voraussetzungen eines homogenen Mediums (K und S an allen Stellen der Probe konstant) und Lambertscher Strahlungsverteilung abgeleitet. In Wirklichkeit wechseln aber Gebiete von großem K (Substanz) und kleinem k (Luft) ab, d.h. die Packungsdichte ist im Gegensatz zur Durchsicht kleiner als eins, große Teilchen streuen an ihrer Oberfläche und absorbieren vor allem im Innern, bei kleinen Teilchen ist nach der Theorie der Einfachstreuung der Absorptionsquerschnitt vom Brechungsindex und u.U. auch von der Teilchengröße ab-

hängig. Deshalb ist kein exakter Zusammenhang mehr zwischen K_D und K_R abzuleiten.

Zum experimentellen Vergleich von K_D und K_R wurde ein Farbglas (BG 23 Fa. Schott Gen.) in Durchsicht und Reflexion vermessen. In Durchsicht wurde die Extinktion des Glases (d = 2,0 mm) zur Eliminierung von Oberflächenreflexion gegen ein Quarzglas gemessen, da das farblose Grundglas nicht zur Verfügung stand. Die Brechungsindices von Quarz (n = 1,47) und Farbglas (n = 1,5) unterschieden sich aber wenig, so daß auch auf diese Weise das richtige Durchsichtsspektrum erhalten werden konnte. Zur Aufnahme des Reflexionsspektrums wurde das Farbglas zwei Stunden in einem Achatmahlbecher zermahlen und das Pulver (Teilchengröße etwa 5μ) gegen aufgerauchtes Magnesiumoxid gemessen. Reflexions- und Durchsichtsspektren können bis auf eine Abweichung im langwelligen Gebiet zur Deckung gebracht werden (Abb. 18).

Die Streukoeffizienten des Farbglases wurden aus R_∞ und den Durchlässigkeiten einer dünnen Pulverschicht berechnet. Sie zeigen im Einklang mit den Ergebnissen des Abschnitts 4.3. fast keine Wellenlängenabhängigkeit (Tabelle 7). Die mit Hilfe der Streukoeffizienten berechneten Absorptionskoeffizienten können jetzt den entsprechenden Durchsichtswerten gegenübergestellt werden. Das experimentell gefundene Verhältnis K_R/K_D (Tabelle 7) ist größer als aus geometrischen Überlegungen zu folgem wäre. Eventuell kann dies darauf zurückzuführen sein, daß in der Probe keine diffuse Strahlungsverteilung vorliegt. Der Streuvorgang an einem Teilchen, das größer als die Lichtwellenlänge ist, wird schon weitgehend durch Reflexion an der Teilchenoberfläche mitbestimmt. Deshalb kann man die Teilchen als teilweise durchlässige Spiegel betrachten, deren Lagen statistisch über alle Winkel verteilt sind. Für einen Lichtstrahl in x-Richtung tragen alle Teilchen, deren Spiegelebene zwischen $+45^\circ$ und -45° zur x-Richtung liegen, zum Streukoeffizienten bei, für einen

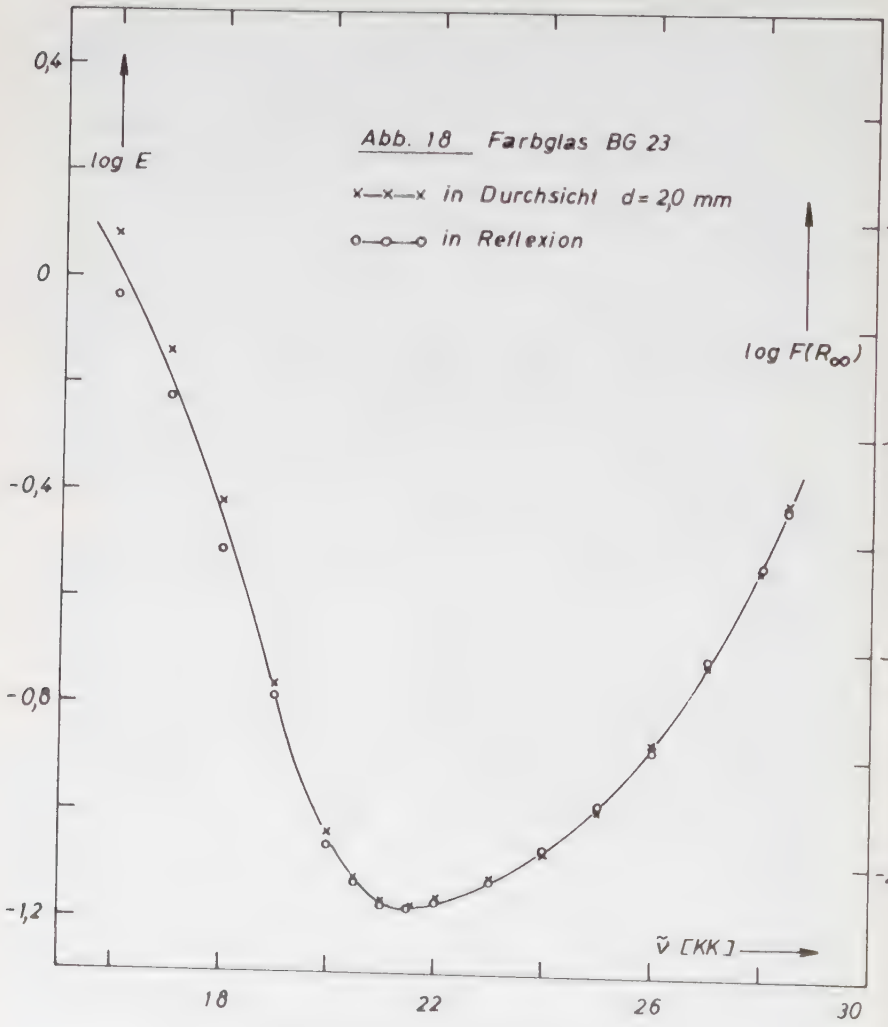


Abb. 18 Farbglas BG 23
x—x—x in Durchsicht d = 2,0 mm
o—o—o in Reflexion
log E
log F(R∞)
0,4
0
-0,4
-0,8
-1,2
-1,
-1,4
-1,
-2,
18
22
26
30
ν̃ [KK]

Tabelle 7

Streu- und Absorptionskoeffizienten von Farbfilter GG 23

$\tilde{\nu}\ 10^{-3}[cm^{-1}]$	$S\ [cm^{-1}]$	$K_R\ [cm^{-1}]$	$K_D\ [cm^{-1}]$	K_R/K_D
17	489	23,3	8,32	2,8
18	493	12,0	4,38	2,8
19	500	6,43	1,98	3,2
20	513	3,44	1,06	3,3
21	499	2,56	0,78	3,4
22	511	2,62	0,79	3,3
23	535	2,99	0,88	3,4
24	531	3,42	0,97	3,5
25	527	4,14	1,17	3,5
26	530	5,32	1,54	3,5
27	540	7,70	2,15	3,5
28	517	11,2	3,29	3,4

Lichtstrahl senkrecht zur x-Richtung alle Teilchen zwischen 0° und 90°. Nach den Fresnelschen Formeln nimmt aber das Reflexionsvermögen einer Oberfläche mit größer werdendem Einfallswinkel zu, so daß die unter einem großen Winkel zu x auftreffenden Strahlen im Mittel stärker gestreut werden als die unter kleinem Winkel auftreffenden. Dies führt aber zu einer Vergrößerung der mittleren Weglänge $d\xi$.

Zu einer Berechnung müßte man zu Vielfachstreuung übergehen und auch die Reflexion beim Übergang Substanz - Luft berücksichtigen (dabei tritt schon bei Winkeln $< 90^\circ$ Totalreflexion auf). Unter modellmäßigen Voraussetzungen könnte die Rechnung vielleicht durchgeführt werden.

6. Folgerungen für die Reflexionsspektroskopie

Werden Reflexionsspektren nach Kubelka-Munk ausgewertet, so ist zu berücksichtigen, daß für Höhe und Lage der Banden neben dem Absorptionsvorgang auch der Streuvorgang maßgebend ist. Die Spektren werden richtig wiedergegeben, wenn das Streuvermögen über den gesamten Wellenlängenbereich konstant bleibt. Nach den Ergebnissen der vorherigen Abschnitte wäre es also günstig, die Substanz in grobkörniger Form zu untersuchen. Bei großen Körnern wird aber die Anwendbarkeit der Kubelka-Munk-Gleichung fragwürdig, die Spektren können durch reguläre Reflexion verfälscht werden, aus experimentellen Gründen wird oft keine homogene Mischung erhalten (kurze Mahldauer). Deshalb werden die Stoffe üblicherweise in feinerem Zustand (Korngröße 0,1 - 1 μ) untersucht. Dann ist allerdings der Streukoeffizient nicht mehr wellenlängenunabhängig; die Spektren werden zum UV zunehmend verflacht (etwa um den Faktor 3 von 14 000 - 40 000 cm^{-1}). Dies kann sich u.U. in einer Abnahme der Meßgenauigkeit im UV äußern (die $F(R_\infty)$-Werte können sehr klein werden). Von größerem Nachteil ist es aber, daß die relativen Höhen der einzelnen Absorptionsbanden nicht mehr unmittelbar verglichen werden können. Ist dies zur Charakterisierung eines Spektrums unerläßlich, dann muß der Verlauf des Streukoeffizienten (sofern möglich) experimentell bestimmt werden; statt $F(R_\infty)$ kann dann direkt der Absorptionskoeffizient aufgetragen werden.

Ein Übergang zu noch feineren Körnern ($< 0{,}1\,\mu$) ist nach Möglichkeit zu vermeiden, da wegen der zunehmenden Wellenlängenabhängigkeit von S neben der Bandenverflachung auch eine Rotverschiebung der Banden zu erwarten ist. Dadurch können vor allem verdeckte Maxima, die nur noch durch eine Schulter angedeutet sind, völlig zum Verschwinden gebracht werden.

Die Lage eines Maximums im $F(R_\infty) - \tilde{\nu}$ Diagramm läßt sich aus dem ersten Differentialquotienten von $F(R_\infty)$ berechnen

$$\frac{dF(R_\infty)}{d\tilde{\nu}} = \frac{\frac{dK}{d\tilde{\nu}} \cdot S - \frac{dS}{d\tilde{\nu}} K}{S^2} = 0 \quad . \qquad (1)$$

Der Absorptionskoeffizient, der die wirkliche Lage und Form der Absorptionsbande beschreibt, wird am besten in Form eines exponentiell gedämpften Oszillators nach Lorentz angesetzt

$$K = \frac{a}{(\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu})^2 + b^2} \quad . \qquad (2)$$

Dabei bedeuten b die halbe Halbwertsbreite der Bande und $\frac{a}{b2}$ die maximale Absorption ($\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o$).

Der Streukoeffizient läßt sich als Funktion der Wellenzahl beschreiben

$$S = \text{const.}\ \tilde{\nu}^{\alpha} \quad , \qquad (3)$$

worin α die Potenz der Wellenlängenabhängigkeit von S angibt. Setzt man (2) und (3) und ihre Ableitungen in Gleichung (1) ein, so erhält man für die Lage des Maximums in Reflexion

$$\tilde{\nu} = \frac{\tilde{\nu}_o(1+\alpha) + \sqrt{\tilde{\nu}_o^2 - b^2\alpha(\alpha+2)}}{\alpha + 2} \quad . \qquad (4)$$

Die Bandenverschiebung hängt also von der Lage und Halbwertsbreite der Absorptionsbande, sowie von der Potenz α der Wellenlängenabhängigkeit von S ab. Am besten bezieht man auf die relative Halbwertsbreite $\frac{2b}{\tilde{\nu}_o} \equiv 2c$. Dann läßt sich die relative Verschiebung des Maximums berechnen nach

$$\frac{\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_o} = \frac{1 - \sqrt{1 - c^2\alpha(\alpha+2)}}{\alpha + 2} \quad . \qquad (5)$$

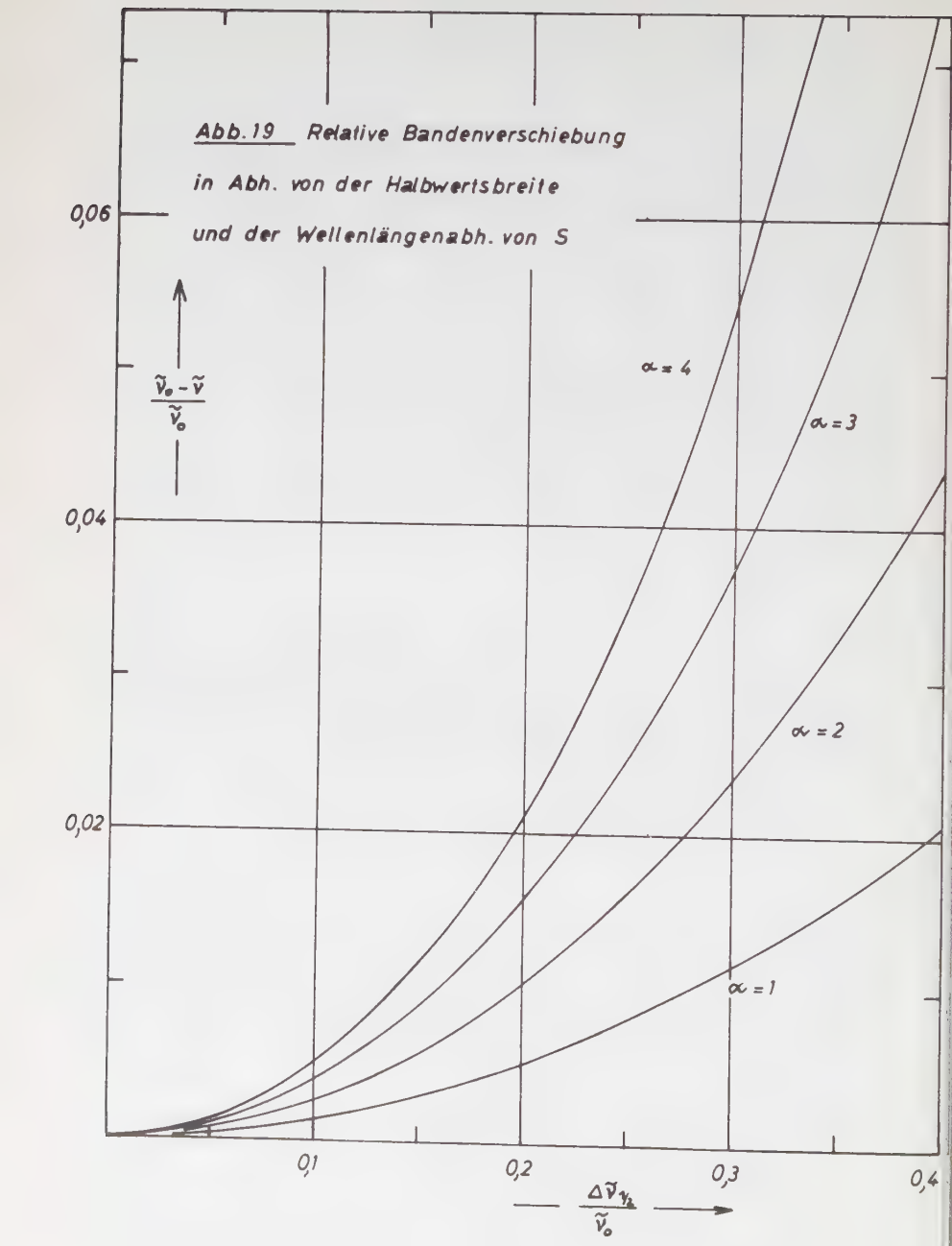


Abb. 19 Relative Bandenverschiebung
in Abh. von der Halbwertsbreite
und der Wellenlängenabh. von S
0,06
0,04
0,02
$\frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0}$
α = 4
α = 3
α = 2
α = 1
0,1
0,2
0,3
0,4
$\frac{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_0}$

Diese Funktion ist in Abb. 19 bis zum maximal vorkommenden $\alpha = 4$ wiedergegeben.

Das Maximum einer Bande bei 30 000 cm^{-1} mit einer schon recht großen Halbwertsbreite von 6 000 cm^{-1} (in Reflexion kommen aber solche Halbwertsbreiten vor), wird um 650 cm^{-1} ins Rote verschoben, wenn $\alpha = 4$ ist. Für das in den meisten Fällen gefundene $\alpha = 1$ ist eine Verschiebung um 150 cm^{-1} zu erwarten. Bei schmaleren Banden werden die Verschiebungen rasch kleiner, so daß durch die Wellenlängenabhängigkeit von S keine wesentlichen Verfälschungen der Maxima zu erwarten sind. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß auch andere Bandenformen möglich sind, als sie durch die Lorentzsche Gleichung beschrieben werden, vor allem wenn die zu untersuchende Substanz in adsorbiertem Zustand vorliegt. Daneben sind unsymmetrische Banden und Bandenüberlagerungen möglich. In solchen Fällen kann ein mit der Wellenlänge veränderlicher Streukoeffizient eine größere Bandenverschiebung zur Folge haben.

7. Zusammenfassung

Bei der Interpretation von Reflexionsspektren ist neben dem Absorptionsvermögen der untersuchten Substanz auch ihr Streuvermögen zu berücksichtigen. Deshalb wurde der in der Kubelka-Munk-Theorie auftretende Streukoeffizient experimentell näher untersucht. Dazu wurde neben dem Reflexionsvermögen bei "unendlicher" Schichtdicke auch die Reflexion oder die Durchlässigkeit einer sehr dünnen Pulverschicht bestimmt und daraus nach den aus der Theorie abgeleiteten Gleichungen der Streukoeffizient berechnet. Dies Verfahren führt nur bei relativ schwach absorbierenden Pulvern zum Ziel. Entgegen der früheren Auffassung konnte eine Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten festgestellt werden, die vor allem durch die Korngröße der Pulver bestimmt wird. Wie im Falle der Einfachstreuung war die Abhängigkeit etwa proportional zu $\tilde{\nu}^4$ bei sehr kleinen Teilchen, und erst bei sehr großen Teilchen konnte keine Wellenlängenabhängigkeit mehr gefunden werden.

Auch die Größe des Streukoeffizienten wird durch die Korngröße der Pulver bestimmt. Kleine Teilchen haben ein relativ geringes Streuvermögen, das mit zunehmendem Teilchendurchmesser anwächst. Das Streuvermögen geht durch ein Maximum bei Teilchen, deren Größe mit der Lichtwellenlänge vergleichbar ist und nimmt bei größer werdenden Teilchen wieder ab. Die Gesetzmäßigkeiten sind jedoch nicht mehr so stark ausgeprägt wie im Falle der Einfachstreuung.

Zur Berechnung der Streukoeffizienten müssen die absoluten Reflexionsvermögen der Stoffe bekannt sein. Aus der Theorie wurde eine Gleichung abgeleitet, die es ermöglicht, das absolute diffuse Reflexionsvermögen aus Durchsichts- und Reflexionsmessungen zu bestimmen. Als Beispiel wurde wie üblich aufgerauchtes Magnesiumoxid gewählt, dessen Reflexionswerte dann als Standard für die übrigen Messungen dienten. Die gefundenen Reflexionsvermögen sind mit den Ergebnissen anderer Autoren vergleichbar.

Aus den Streukoeffizienten wurden mit der Kubelka-Munk-Gleichung die Absorptionskoeffizienten der Pulver berechnet. Bei schwach absorbierenden Stoffen sind sie allerdings mit einem großen Fehler behaftet, so daß nur ihre Größenordnung angegeben werden konnte. An einem Farbglas wurden die Absorptionskoeffizienten in Reflexion mit den aus Durchsichtsmessungen ermittelten Werten verglichen. Das Verhältnis K_R/K_D war größer, als es aus geometrischen Überlegungen zu folgern gewesen wäre.

Literaturverzeichnis

1. A. Schuster, Astrophysic.J. 21, 1 (1905)
2. P. Kubelka, F. Munk, Z.techn.Phys. 12, 593 (1931)
3. P. Kubelka, Journ.Opt.Soc.Amer.38,448 (1948)
4. G. Kortüm, H. Schöttler, Z. Elektrochem. 57,353 (1953)
5. G. Kortüm, G. Schreyer, Angew.Chem. 67,694 (1955)
6. G. Kortüm, J. Vogel, Z.Phys.Chem.N.F. 18,110 (1958)
7. G.Kortüm,W.Braun,G.Herzog, Angew.Chem. 75, im Druck
8. W. Braun, Dissertation Tübingen 1961
9. G. Mie, Ann.Phys. 25,377 (1908)
   eine Übersicht findet sich bei
9a. W. Jaenicke, Z.Elektrochem. 60,163 (1956)
10. W.Lode,H.-K.Dettmar,E.Marre, Chem.Ing.Techn. 34,163 (1956)
11. R.J.Bruehlmann, L.W.Thomas, E.Gonick, Digest Federat.Paint Varnish Product 433,252 (1961)
12. Lord Rayleigh, Phil.Mag. 41,107,274,447 (1871)
13. Van de Hulst, Light Scattering by Small Particles, Wiley New York 1957,S.193 f.
14. A. Stenius, Journ.Opt.Soc.Amer. 45,727 (1955)
15. P. Kubelka, Journ.Opt.Soc.Amer. 44,330 (1954)
16. J.W.T. Walsh, Dept.Sci.Ind.Res.Ill.Res.Tech. Pap. 2, 10 (1926)
17. F.Benford, G.P. Lloyd, S. Schwarz, Journ.Opt.Soc.Amer. 38,445 (1948)
18. W. Middleton, C.L. Sanders, Journ.Opt.Soc.Amer. 41,419 (1951)
19. P.A. Tellex, J.R. Waldron, Journ.Opt.Soc.Amer. 45, 19 (1955)
20. U. Shibata, Journ.Opt.Soc.Amer. 47,172 (1957)
21. G. Kortüm, H. Koffer, Ber.Bunsenges.Physikal.Chem. 67, 67 (1963)
22. E. Wagner, H. Brunner, Angew.Chem. 72, 744 (1960)
23. R. Gans, Ann. Physik 37, 881 (1912)
24. A.N. Lowan, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles.Nat.Bur. Standards,Appl.Math.Ser. 4 (1949 U.S.Gov.Printing Off. Washington 1948
25. H. Mohn, Hundert Jahre Heraeus, Hanau, Wissenschaftl.-techn. Band, S. 331 (1951)

Lebenslauf

Am 4. Oktober 1935 wurde ich als erstes Kind des Studienrats Dr. Karl Oelkrug und seiner Ehefrau Emilie, geb. Zimmermann, in Urach geboren.

Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule in Eßlingen am Neckar und anschließend das dortige Georgii-Gymnasium, wo ich im März 1955 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1955 begann ich an der Universität Tübingen mit dem Studium der Chemie. Im Januar 1958 legte ich dort die Diplomvorprüfung ab und im Mai 1960 die mündliche Diplomhauptprüfung. Im Sommer 1961 beendete ich am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen meine Diplomarbeit, die ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Kortüm ausführte. Seither arbeitete ich im gleichen Institut an der vorliegenden Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren

in Physikalischer Chemie	: Prof. Dr. Kortüm,
in Anorganischer Chemie	: Prof. Dr. Rüdorff, Dr. Brodersen,
in Organischer Chemie	: Prof. Dr. Hellmann, Prof. Dr. E. Müller, Prof. Dr. Wittig,
in Physik	: Prof. Dr. Kossel, Prof. Dr. Krüger, Prof. Dr. Möllenstedt, Prof. Dr. Mühleisen,
in Urgeschichte	: Prof. Dr. Kimmig, Prof. Dr. Riek.